

VISIT...

LANZAROTE
Caliente.COM

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н. Д. ЗЕЛИНСКОГО

На правах рукописи

Колотаев Антон Владимирович

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ ФОТОХРОМНЫХ
ДИГЕТАРИЛЭТЕНОВ

02.00.03 – органическая химия

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
доктор химических наук,
профессор Л.И.Беленький

Москва – 2006

Сердечно благодарю за оказанные моей работе помощь и внимание мою маму Светлану Алексеевну, моего руководителя Леонида Исааковича Беленького, а также Валерия Зармиковича Шириняна и Галину Павловну Громову и коллектив лаборатории гетероциклических соединений.

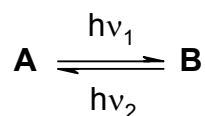
СОДЕРЖАНИЕ

СОДЕРЖАНИЕ	3
ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. СИНТЕЗЫ ДИАРИЛ- И ДИГЕТАРИЛАЦЕТИЛЕНОВ И ИХ ПРЕВРАЩЕНИЕ В 1,2-ДИАРИЛ(ГЕТАРИЛ)ЭТЕНЫ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)	7
1.1. Синтез диарил(гетарил)ацетиленов	7
1.1.1. Из 1,2-диарилэтанов или 1,2-диарилэтиленов	7
1.1.2. Создание $C\equiv C$ связи реакциями сочетания	10
1.1.3. Из терминальных ацетиленов и их производных.	10
Получение арил- и гетарилацетиленов.	10
Получение диарил(гетарил)ацетиленов из терминальных ацетиленов.	12
1.2. ПРЕВРАЩЕНИЕ ДИАРИЛ- И ДИГЕТАРИЛАЦЕТИЛЕНОВ В 1,2-ДИАРИЛ(ГЕТАРИЛ)ЭТЕНЫ	16
1.2.1. 1,3-Диполярное циклоприсоединение	16
1.2.2. Реакция Дильса – Альдера.	22
1.2.3. Присоединение комплексов переходных металлов к диарилацетиленам	24
Получение производных хинолина и пиррола	24
Инденолы	26
Инденоны	27
Циклопентеноны	29
Лактоны	33
Хиноны	37
1.2.4. Реакции $[n+2]$ -циклоприсоединения	39
1.2.5. Прочие реакции	52
ГЛАВА 2. ПОЛУЧЕНИЕ 1,2-ДИГЕТАРИЛЭТАНДИОНОВ (ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ)	59
2.1. Синтез 1,2-дикетонов тиофенового ряда	60
2.2. Синтез симметричных и несимметричных дигетарилэтанндионов индольного ряда	70
ГЛАВА 3. СИНТЕЗ ДИТИЕНИЛАЦЕТИЛЕНОВ И ИХ [4+2]-ПОЛЯРНОЕ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ С ОБРАЗОВАНИЕМ ПРОИЗВОДНЫХ 1,3-ТИАЗИНА (ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ)	73
3.1. РЕАКЦИИ 1,2-ДИКЕТОНОВ С ГИДРАЗИНОМ И ПРЕВРАЩЕНИЕ ОАЗОНОВ В АЦЕТИЛЕНЫ	73
3.2. РЕАКЦИИ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ С УЧАСТИЕМ ДИТИЕНИЛАЦЕТИЛЕНОВ	76
ГЛАВА 4. СИНТЕЗ ДИТИЕНИЛЭТЕНОВ С ПОМОЩЬЮ ВНУТРИ- И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОНДЕНСАЦИЙ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЯДА ТИОФЕНА ПО МАК-МУРРИ (ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ)	84
4.1. ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ 2,2,4,4-ТЕТРАМЕТИЛ-2,4-БИС(2,5-ДИМЕТИЛ-3-ТИЕНИЛ)-3-ТИАПЕНТАН-1,5-ДИОНА ПО МАК-МУРРИ	84
4.2. СИНТЕЗ И ФОТОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА ТЕТРАКИС(3,5-ДИМЕТИЛ-2-ТИЕНИЛ- И ТЕТРАКИС(2,5-ДИМЕТИЛ-3-ТИЕНИЛ)ЭТИЛЕНОВ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЙ КОНДЕНСАЦИЕЙ ЗАМЕЩЕННЫХ 3- И 2-ТИОФЕНКАРБАЛЬДЕГИДОВ ПО МАК-МУРРИ	87
ГЛАВА 5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.	92
5.1. АЦИЛИРОВАНИЕ ГОМОЛОГОВ ТИОФЕНА (К РАЗД. 2.1)	92
5.2. ПОЛУЧЕНИЕ СИММЕТРИЧНЫХ И НЕСИММЕТРИЧНЫХ 1,2-ДИКЕТОНОВ РЯДА ИНДОЛА (К РАЗД. 2.2)	95

5.3. СИНТЕЗ ДИГЕТАРИЛАЦЕТИЛЕНОВ (К РАЗД. 3.1)	99
5.4. РЕАКЦИИ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ С УЧАСТИЕМ 1,2-БИС(2,5-ДИМЕТИЛ-3-ТИЕНИЛ)АЦЕТИЛЕНА (К РАЗД. 3.2)	102
5.5. ВНУТРИ- И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОНДЕНСАЦИИ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЯДА ТИОФЕНА ПО МАК-МУРРИ (К РАЗД. 4)	106
5.5.1. Попытки проведения внутримолекулярной конденсации 2,2,4,4-тетраметил-2,4-бис(2,5-диметил-3-тиенил)-3-тиапентан-1,5-диона	106
5.5.2. Синтез и фотохромные свойства тетракис(3,5-диметил-2-тиенил)- и тетракис(2,5-диметил-3-тиенил)этиленов	109
ВЫВОДЫ	114
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	115

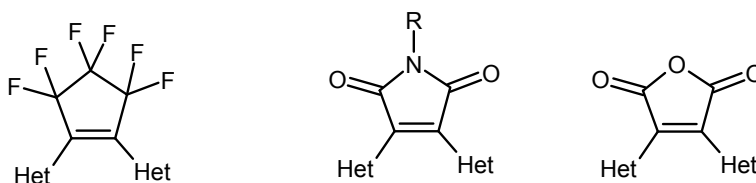
ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время широкое развитие получили исследования фотохромных соединений, которые способны к обратимым превращениям под влиянием света исходного вещества **A** (фотохром) в продукт **B**, отличающийся спектром поглощения (окраской) и другими физико-химическими свойствами.



Такие соединения и материалы на их основе находят применение в актинометрах, дозиметрах, различных оптоэлектронных устройствах и таких распространенных бытовых изделиях, как солнцезащитные очки, а в настоящее время рассматриваются как чрезвычайно перспективные системы для хранения информации.

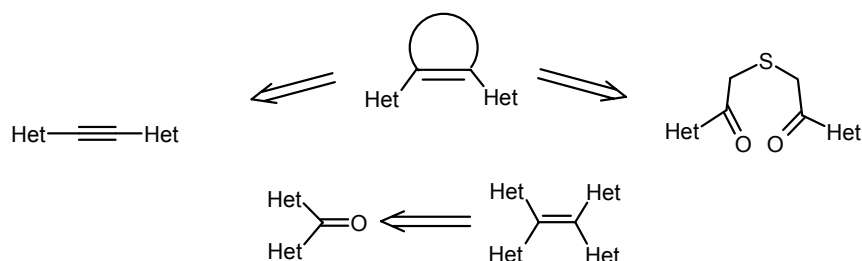
Возможность применения фотохромов в качестве элементов оптической памяти определяется прежде всего двумя специфическими свойствами: количеством циклов взаимопревращения форм **A** и **B**, соответствующим разложению 20% образца (fatigue resistance, или «цикличность») и термической необратимостью фотопревращения. Одними из лучших термически необратимых фотохромов, которые к тому же обладают высокой «цикличностью» (до 10000 циклов), являются 1,2-дигетарилэтены. Поскольку к фотоциклизации нужного типа способны лишь *цис*-1,2-дигетарилэтены, необходимо предотвратить возможность *цис-транс*-изомеризации. Это обычно достигается закреплением *цис*-формы в циклических этеновых фрагментах, в качестве которых чаще всего используют остатки перфторциклопентена, малеинового ангидрида и малеинимида.



При этом сначала, как правило, строится циклический этеновый фрагмент, к которому затем «пристраивают» гетарильные заместители. В последние годы получил развитие иной принцип построения фотохромных дигетарилэтеней, основанный на получении ключевого исходного соединения, в котором два гетарильных остатка соединены функционализированным ациклическим фрагментом, чаще всего α,ω -дигетароилалкана, и последующей циклизации с образованием циклического этенового фрагмента.

Из всего изложенного следует, что важной и актуальной задачей являлась разработка новых подходов к синтезу фотохромных дигетарилэтеней и новых типов структур с фотохромными свойствами.

Для решения этой задачи нами были намечены три пути образования системы *цис*-дигетарилэтена с этеновым мостиком в составе гетероцикла или алицикла: 1) из дигетарилацетиленов на основе реакций циклоприсоединения; 2) по реакции Мак-Мурри из производного 1,5-дигетарил-1,5-диоксо-3-тиапентана и 3) по реакции Мак-Мурри из дигетарилкетонов.



Нами была предложена новая стратегия, принципиальной особенностью которой является образование системы *цис*-дигетарилэтена из дигетарилацетиленов на основе реакций циклоприсоединения. Разработаны синтезы дитиенилэтандионов и метод их превращения в дитиенилацетилены. Предложенная стратегия синтеза фотохромных дигетарилэтенных реализована на примере реакций полярного [4+2]-циклоприсоединения с участием дитиенилацетиленов, тиобензамида и гетероароматических альдегидов в присутствии эфира трёхфтористого бора, приводящей к 4-гетарил-5,6-бис(2,5-диметилтиен-3-ил)-2-фенил-4*H*-1,3-тиазинам, изучены спектрально-люминесцентные свойства последних.

Изучены возможности синтеза 2,2,5,5-тетраметил-3,4-ди(2,5-диметил-3-тиенил)-2,5-дигидротиофена внутримолекулярной конденсацией Мак-Мурри 2,2,4,4-тетраметил-2,4-бис(2,5-диметил-3-тиенил)-3-тиапентан-1,5-диона.

С использованием межмолекулярной конденсации Мак-Мурри замещенных 2- и 3-тиофенкарбальдегидов разработаны синтезы тетратиенилэтиленов – фотохромных дитиенилэтенных нового типа, в которых *цис-транс*-изомеризация вырождена, вследствие чего отпадает необходимость в закреплении *цис*-формы.

Диссертация содержит 5 глав. Гл. 1 представляет собой литературный обзор, посвященный методам синтеза диарил- и дигетарилацетиленов и их превращениям в 1,2-диарил(гетарил)этенны. Полученные результаты обсуждены в трёх главах: гл. 2 посвящена получению 1,2-дигетарилэтандионов, гл. 3 – синтезу дитиенилацетиленов и их [4+2]-полярному циклоприсоединению с образованием производных 1,3-тиазина, в гл. 4 обсуждены изученные нами внутри- и межмолекулярные конденсации по Мак-Мурри. Глава 5 содержит описание экспериментов. Далее следуют выводы и список литературы.

ГЛАВА 1. СИНТЕЗЫ ДИАРИЛ- И ДИГЕТАРИЛАЦЕТИЛЕНОВ И ИХ ПРЕВРАЩЕНИЕ В 1,2-ДИАРИЛ(ГЕТАРИЛ)ЭТЕНЫ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

Ввиду того, что наиболее изученным диарилацетиленом является дифенилацетилен (толан), методы его синтеза и реакции важны как прототипы превращений дигетарилацетиленов. Поэтому в литературном обзоре наиболее полно представлены методы синтеза толана и его реакции, приводящие к циклическим продуктам, содержащим *цис*-этенный мостик.

1.1. Синтез диарил(гетарил)ацетиленов

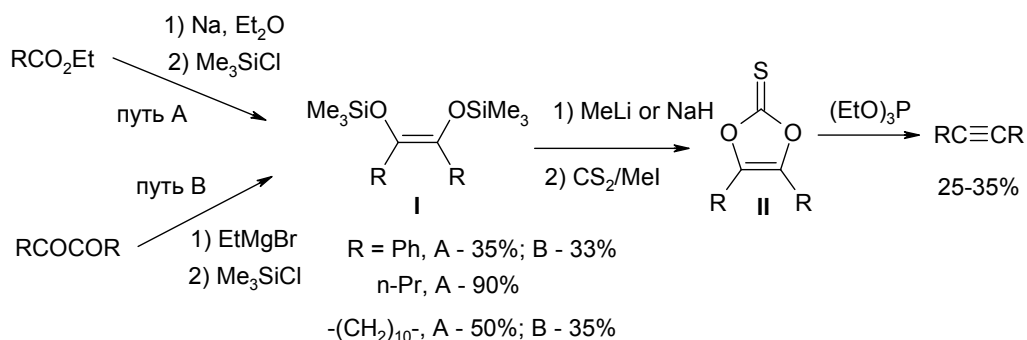
Известно значительное число методов синтеза диарилацетиленов, которые можно подразделить на три большие группы: 1) Из 1,2-диарилэтанов или 1,2-диарилэтиленов. 2) Создание связи $C\equiv C$ реакциями сочетания. 3) Из терминальных ацетиленов и их производных.

1.1.1. Из 1,2-диарилэтанов или 1,2-диарилэтиленов

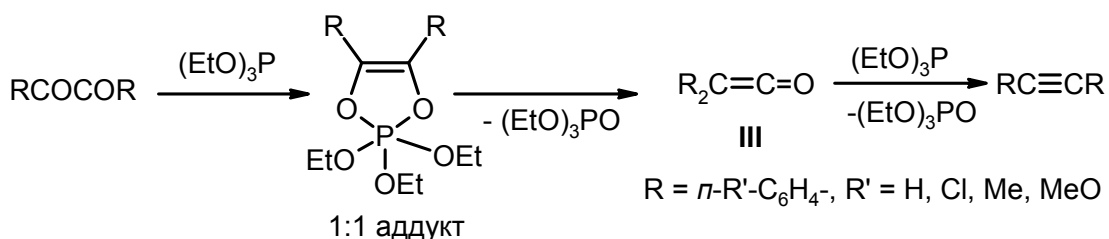
Ацетилены традиционно синтезируют из дигидразонов (озазонов), получаемых из разнообразных 1,2-дикетонов. В данном разделе рассматриваются только диарилзамещённые 1,2-дикетоны.

Дигидразон 1,2-дифенилэтандиона¹ получают кипячением бензила в *n*-пропанол с 2,6-кратным количеством 85% гидразингидрата в течение 60 ч с выходом 83-89% и далее окисляют в толан с выходом 67-73% оксидом ртути(II). Для окисления озазонов наряду с HgO ^{1,2,3}, используют также тетраацетат свинца⁴, трифторацетат серебра в триэтиламин⁵ (выходы толана и его ди-*о*-хлор-, ди-*м*-хлор- и ди-*п*-метоксизамещённых 80-85%), молекулярный кислород в присутствии $CuCl$ в пиридине⁶ (выход толана 96,6%). Модификация⁷ этого метода заключается в обработке дикетона тозилгидразином, с последующим облучением дигидразона в щелочной среде.

Ацетилены, в том числе, толан (дифенилацетилен) синтезируют также из сложных эфиров или 1,2-дикетонов через биссилиловые эфиры ендиола⁸ (I), которые далее превращают в 1,3-диоксол-2-тионы (II), последние реагируют с триэтилфосфитом, давая ацетилены.

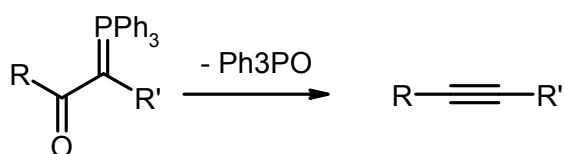


Нагревание 1,2-диарилэтандионов непосредственно с триэтилфосфитом⁹ при 215°C приводит к ацетиленам. Бензил¹⁰ при нагревании с двукратным количеством триэтилфосфита в течение 2.5 ч превращается в толан с выходом 60%. При нагревании 1:1 аддукта бензила и триэтилфосфита с пятикратным избытком триэтилфосфита в течение 4 ч выход толана возрастает до 81%. В ходе реакции образуется диарилкетен (III), превращающийся под действием триэтилфосфита в ацетилен. Для *para*-замещенных бензилов, содержащих метил, хлор, метоксигруппу, выходы ацетиленов составляли от 24 до 43%.



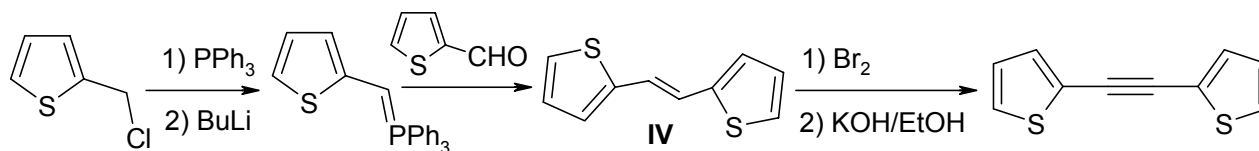
Бензил с триметилфосфитом без растворителя при 20°C даёт 1:1 аддукт¹¹ с выходом, близким к количественному. Из гетарилзамещённых 1,2-дикетонных только в случае 1,2-ди(2-фурил)этандиона¹² были получены 1:1 аддукты с выходом 60-69% при нагревании (100°C, 8-10 ч) с $(\text{RO})_3\text{P}$ ($\text{R} = \text{Me, Et, iso-Pr}$).

Интересно использование пиролиза фосфоранов¹³ для синтеза дигетарилацетиленов, содержащих фурановые, пиррольные и тиофеновые остатки. Пиролиз осуществляется при 300°C при давлении 10^{-4} мм ртутного столба с выходами от 70 до 99% за исключением менее устойчивых 1,2-бис(2-фурил)ацетилена (25%) и 1,2-бис(1-метил-2-пирролил)ацетилена (45%). Толан образуется с 99% выходом из (α -бензоил- α -фенилметил)трифенилфосфорана, синтезируемого конденсацией бензоилхлорида в присутствии этилата натрия с бензилтрифенилфосфонийхлоридом; последний легко получается из бензилхлорида и трифенилфосфина.

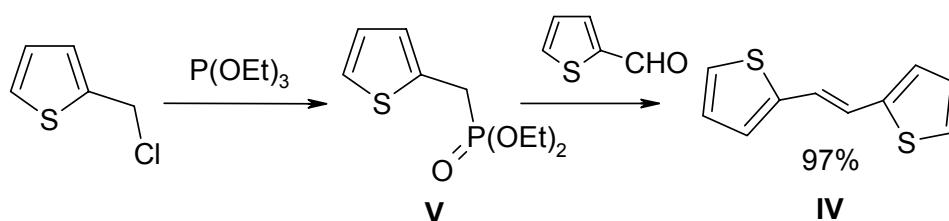


$\text{R, R}' = 2\text{-фурил, 2-тиенил; 2-тиенил, 2-тиенил; 2-фурил, 1-метил-2-пирролил; 2-тиенил, 1-метил-2-пирролил.}$

Дигетарилацетилены также получают бромированием¹⁴ соответствующих олефинов, синтезируемых по Виттигу, с последующим дегидробромированием образующихся дибромидов действием сильных оснований. Например, 1,2-бис(2-тиенил)ацетилен¹⁵ синтезируют из 1,2-бис(2-тиенил)этена (IV), образующегося из 2-тиенилхлорида и 2-тиенилкарбальдегида действием трифенилфосфина в присутствии BuLi.

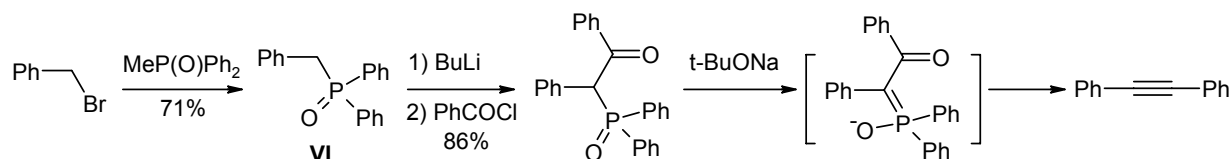


Лучший выход этена (IV) достигается при сочетании 2-тиофенкарбальдегида с легко доступным фосфонатом¹⁶ (V).

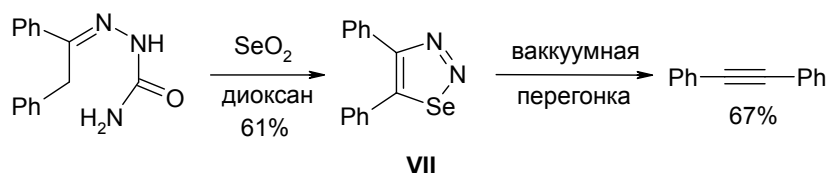


Этот метод был использован в синтезе несимметричных дигетарилэтиленов¹⁷, содержащих 2-тиенильный, 4-метил-2-тиенильный, 5-метил-2-тиенильный, 3-метил-2-тиенильный, 3-тиенильный и 2-фурильный остатки. Для сочетания фосфонатов с альдегидами используются более жёсткие условия: гидрид натрия в диметоксиэтаноле. Выходы дигетарилэтиленов составляли 40 ÷ 68%.

Диарилацетилены также доступны из бензоилгалогенидов и бензилгалогенидов, через фосфиноксиды. Например, толан синтезируют из содержащего бензильную группу фосфиноксида¹⁸ (VI), который литируют, и ацилируют бензоилхлоридом с последующей обработкой сильным основанием.



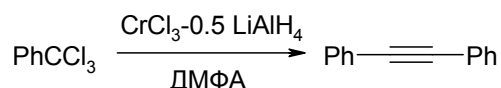
Для получения 1-арил-2-алкил- и 1,2-диарилзамещённых ацетиленов удобен метод Лалезари¹⁹, заключающийся в вакуумной перегонке 4,5-дизамещённых 1,2,3-селенадиазолов (VII), синтезируемых реакцией семикарбазонов 2-замещённых ацетофенонов с диоксидом селена. Например, толан был получен с выходом 41%, считая на две стадии.



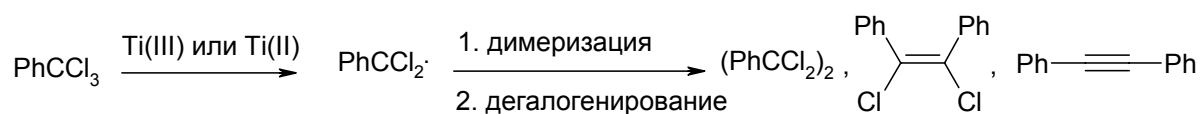
1.1.2. Создание C≡C связи реакциями сочетания

Представляет интерес метод синтеза симметричных толанов, несущих электроноакцепторные заместители²⁰, из бензальдибромидов. Выходы ацетиленов из 4-нитро-, 4-циано- и 4-бромбензальдибромидов при обработке системой КОН-ДМСО или КОН-ДМФА составляют от 90 до 92%. Для 4-бромзамещенного было использовано более сильное основание – *трет*-бутилат калия (выход 60%).

Сходные превращения претерпевает бензотрихлорид^{21,22} в присутствии соли Cr(II), получаемой *in situ* из трихлорида хрома и алюмогидрида лития, что приводит к толану с 43% выходом. В присутствии воды происходит восстановление галогенпроизводного.



Аналогичная реакция протекает в присутствии низковалентных солей титана²³, получаемых восстановлением четырёххлористого титана алюмогидридом лития, цинком или магнием, что приводит к различным соединениям в зависимости от степени дегалогенирования образующегося димера. Подобные реакции идут в присутствии TiCl₃ и Ti(0).

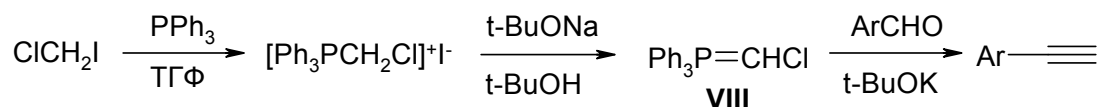


1.1.3. Из терминальных ацетиленов и их производных.

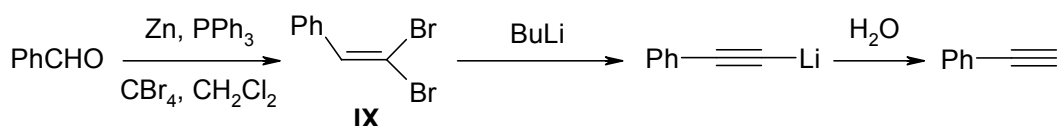
Диарил(гетарил)ацетилены также синтезируют из подходящих терминальных ацетиленов. Поэтому вначале следует кратко рассмотреть синтезы таких ацетиленов.

Получение арил- и гетарилацетиленов.

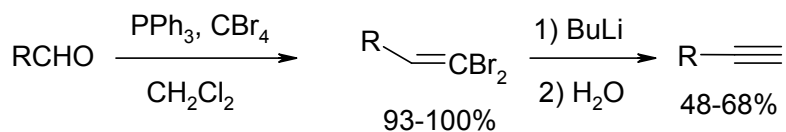
Аренкарбальдегиды превращают в ацетилены действием фосфорана²⁴ (VIII), который легко получить из иодхлорметана и трифенилфосфина с последующей обработкой *трет*-бутилатом натрия. Выходы ацетиленов для бензальдегида и его *n*-метил-, *o*-хлор-, *n*-хлорзамещенных составляют 91%, 63%, 49% и 37% соответственно.



Кори²⁵ с сотр. предложил удобный в исполнении метод получения терминальных ацетиленов. Альдегид превращают в 1,1'-дибромэтилен (IX), который дегидробромируют сильным основанием. Например, из бензальдегида получают фенилацетилен с выходом 80 - 95%.

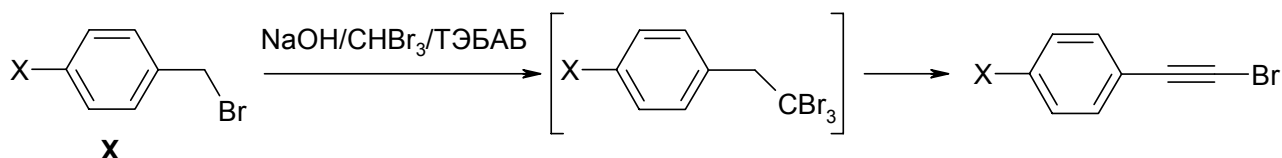


Подобным образом, но без применения цинка был получен ряд тиенилацетиленов²⁶.



R = 2-тиенил, 3-метил-2-тиенил, 5-метил-2-тиенил, 3-тиенил

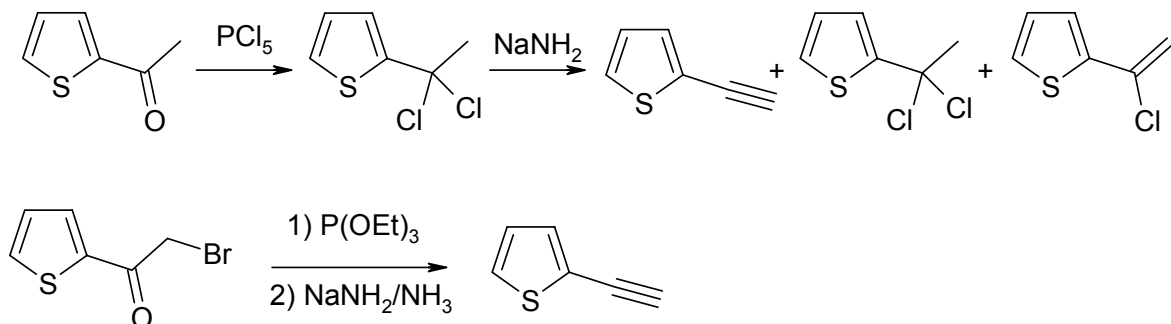
Источниками ацетиленов служат не только альдегиды, но и бензилбромиды²⁷ (X). Атом брома в них замещают на трибромметильную группу в условиях межфазного катализа, и после дегидробромирования генерируют α-бромацетилены, которые можно использовать для синтеза дизамещенных ацетиленов или восстановить до терминального ацетилена. Бензилхлорид в реакцию не вступает.



X = H, 60%; Me, 53%; NO₂, 58%

Давно известно преобразование ацетильной группы в ацетиленовую превращением первой в дихлорид действием пентахлорида фосфора с последующим дегидрогалогенированием.

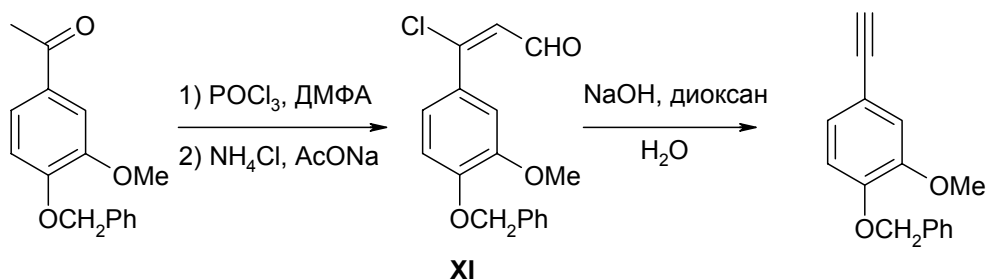
Например, ацетотиеноны²⁸ превращают в дихлориды, из которых обработкой амидом натрия в жидком аммиаке в присутствии каталитических количеств анилина получают ацетилены. 2-Тиенилацетилен синтезируют из 2-ацетотиенона с выходом 60%. 3-Метил, 4-метил, 5-хлор замещенные 2-ацетотиеноны, а также 2,5-дихлор-3-ацетотиенон были превращены в ацетилены с выходами 24 - 65%. Наличие метильных групп в тиофеновом ядре увеличивает выходы, а атомы галогена дают обратный эффект.



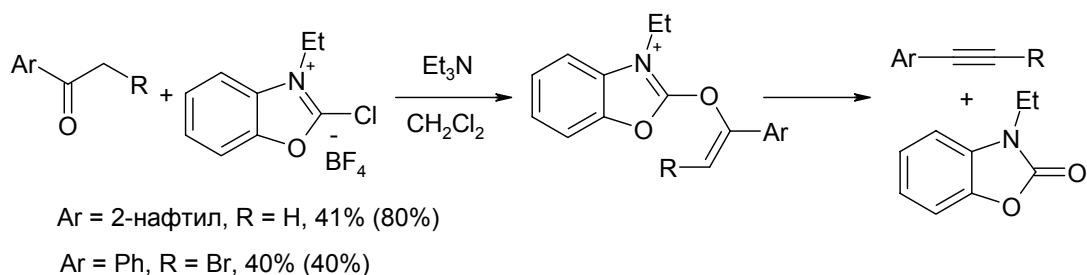
Этот метод обладает недостатком из-за образования наряду с ацетиленом ряда побочных продуктов (некоторые из них показаны на схеме на примере 2-ацетотиенона).

Поэтому лучше исходить из α -бромацетотииена²⁹, который с выходом 76% даёт 2-тиенилацетилен.

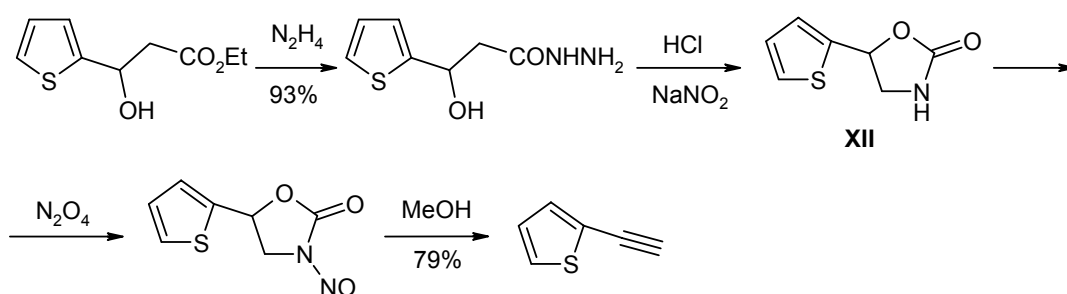
Замещенный ацетофенон также можно превратить в хлореналь³⁰ (XI), который после щелочного расщепления даёт соответствующий ацетилен.



Ацетилены легко получают в одну стадию из некоторых алкиларилкетонов³¹ также действием 2-хлор-N-этилбензоксазолийборфторида. Лучшие выходы получаются при большом избытке триэтиламина. На схеме приведены выходы ацетиленов, а в скобках – выходы с учетом возврата исходного кетона.



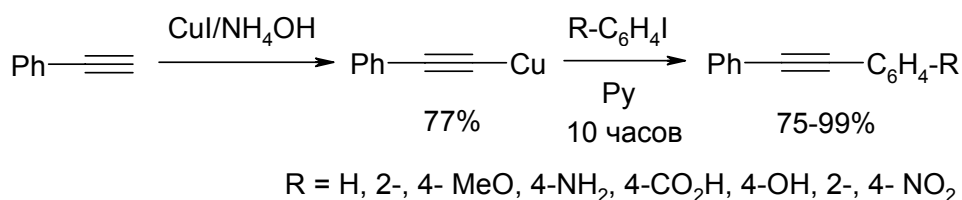
Оксазолидиноны также являются источниками терминальных ацетиленов: этил-3-гидрокси-3-(2-тиенил)пропионат³² превращают в 2-тиенилацетилен через промежуточный оксазолидинон (XII).



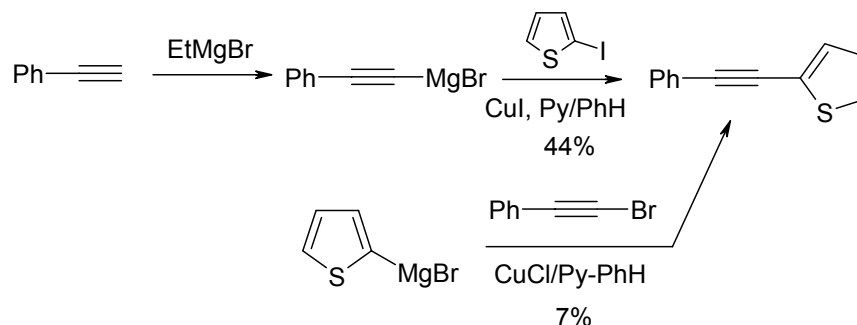
Получение диарил(гетарил)ацетиленов из терминальных ацетиленов.

Общий метод синтеза диарилацетиленов заключается в сочетании разнообразных элементоорганических производных терминальных ацетиленов с арилгалогенидами.

Стефан и Кастро³³ предложили использовать реакцию сочетания ацетиленидов меди (I) с арилиодидами для синтеза диарилацетиленов. Реакция ведется в жестких условиях при 120°C.

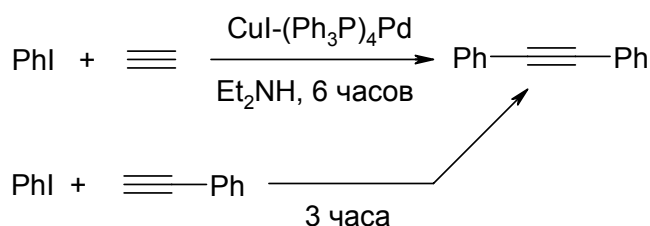


С использованием органических соединений меди (I) 1-(2-тиенил)-2-фенилацетилен³⁴ доступен двумя способами, причём в первом случае выход продукта значительно выше.



Очень широко используется реакция Соногаширы, являющаяся заменой реакции Стефана-Кастро, недостатки которой – сложность синтеза арилацетиленидов меди(I) и жёсткие условия реакции.

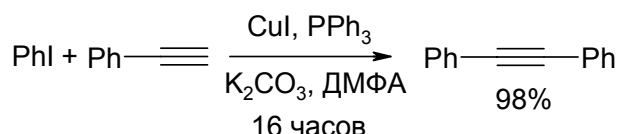
Например, толан³⁵ генерируют в очень мягких условиях при комнатной температуре из фенилиодида и ацетилена в среде диэтиламина в присутствии каталитической системы CuI - (Ph₃P)₂PdCl₂ с выходом 85%, а из фенилиодида и фенилацетилена с выходом 90%. Подобным образом был получен 2-пиридилацетилен из 2-бромпиридина. В качестве катализаторов можно использовать другие системы: CuI-Pd(PPh₃)₄ и CuI-(Ph₂PCH₂)₂-PdCl₂. Без иодида меди реакция не идёт.



Аналогично синтезируют 1-гетарил-2-фенилацетилены³⁶ с выходами 80-92% из фенилацетилена и 2-тиенил, 3-тиенил, 2-пиридил, 3-пиридилзамещённых бромидов в присутствии CuI - Pd(PPh₃)₄.

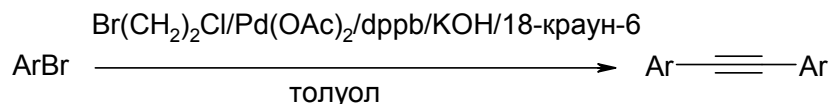
Из соответствующих арилиодидов³⁷ и ацетилена получают 1,2-бис(2-тиенил)ацетилен и толан с выходами 66% и 83% соответственно при использовании растворителя - ДМФА в присутствии Et₃N. При замене арилиодида на арилбромид выходы снижаются до 0% и 12% соответственно. При введении в ароматическое кольцо электроноакцепторного заместителя, в случае 5-бром-2-тиенилкарбальдегида выход повышается до 96%.

Недостаток реакции – необходимость использования дорогих палладиевых катализаторов – был устранён с сохранением высоких выходов благодаря применению каталитической системы CuI - PPh₃. Например, выход толана^{38,39} из фенилиодида и фенилацетилена при нагревании при 120°C в течение 16 ч составил 98%. Без трифенилфосфина выход ацетилена очень низок. Выходы неудовлетворительны и в случае использования трибутилфосфина или трибутиламина. При замене фенилиодида на фенилбромид продолжительность реакции возрастает с 16 до 40 ч при уменьшении выхода толана до 8%.



Подобные реакции замещения были использованы Кассаром⁴⁰ и Хеком⁴¹.

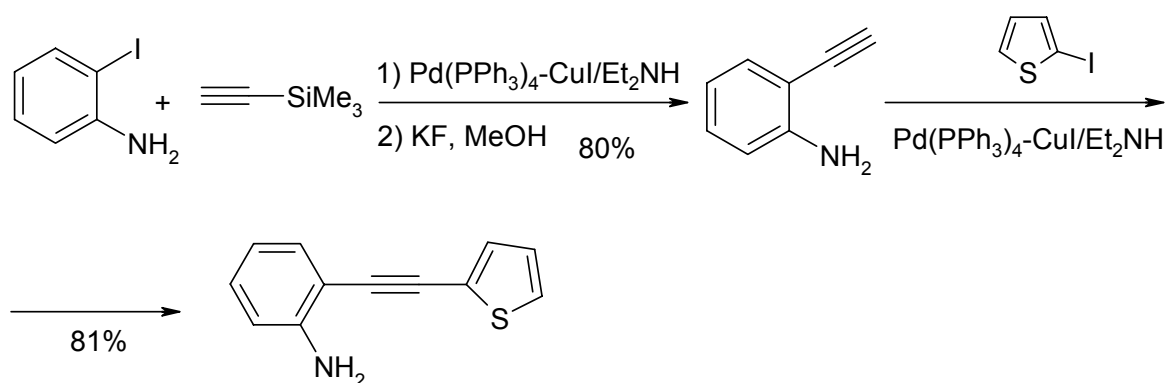
Вместо неудобного в обращении газообразного ацетилена можно использовать его предшественник – 1-бром-2-хлорэтан⁴², который дегидрогалогенируют системой твёрдый KOH/18-краун-6. Гетарилбромиды нагревают в присутствии Pd(OAc)₂/dppb (dppb – 1,4-бис(дифенилфосфинобутан)) при 100°C в толуоле в течение 42 или 48 ч. Реагенты Pd(OAc)₂/dppb/KOH/18-краун-6 берут в соотношении 5.0: 0.1: 0.05: 0.125. Оптимальный выход достигается при двойном избытке 1-бром-2-хлорэтана.



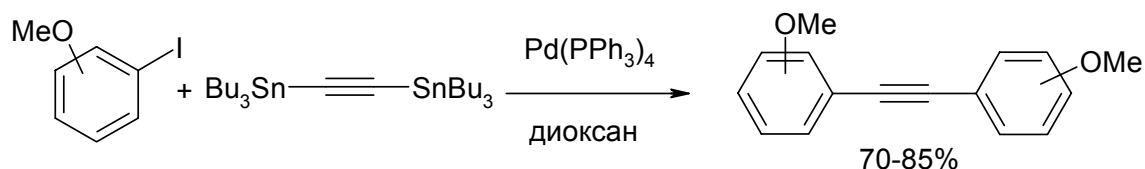
Ar = Ph (47%), 2-тиенил (26%), 3-тиенил (37%),
3-метил-2-тиенил (30%), 2-пиридил (29%), 3-пиридил (60%)

Следует отметить низкую активность тиенилбромидов. Из-за стерических затруднений для полного превращения 3-метил-2-бромтиофена потребовалось 72 ч.

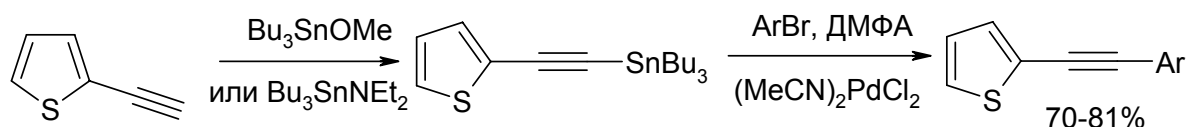
Для получения несимметричных ацетиленов удобно применять следующий двустадийный подход: реакцией арилиодида с легкодоступным триметилсилилацетиленом (более удобен в обращении, чем ацетилен) с последующим снятием триметилсилильной группы фторидом калия, генерируют терминальный ацетилен, который сочетают с другим арилиодидом. Этот подход был реализован в синтезе 1-(2-аминофенил)-2-(2-тиенил)ацетилена⁴³.



По модифицированной реакции Соногаширы можно синтезировать симметричные диарилацетилены, используя вместо ацетилена коммерчески доступный 1,2-бис(трибутилстаннил)ацетилен⁴⁴, который конденсируют с иоданизолами при кипячении в диоксане в присутствии каталитического количества 2,6-ди(*т*рет-бутил)-4-метилфенола, что приводит к *орто*-, *мета*- и *пара*-метоксизамещенным толанам с выходами 70-85%.



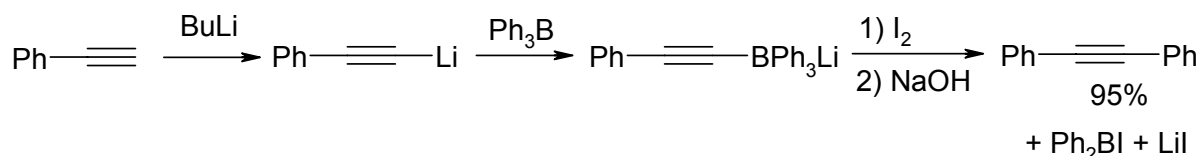
Вместо дорогого 1,2-бис(трибутилстаннил)ацетилена можно использовать метокситрибутилолово или диэтиламинотрибутилолово, которые с высоким выходом превращают нестабильный 2-тиенилацетилен в более удобный 1-(2-тиенил)-2-трибутилстаннилацетилен⁴⁵, а последний конденсируют с рядом гетарилбромидов в мягких условиях при комнатной температуре.



Ar = 2-тиенил, 2-фурил, 2-оксазолил

Аналогично из 3-тиенилацетилена и 3-тиенилбромидом в присутствии $(PPh_3)_2PdCl_2-CuI-PPh_3$ в триэтиламин с выходом 70% был получен 1,2-бис(3-тиенил)ацетилен.

Сузуки⁴⁶ предложил другой метод синтеза диарилацетиленов, основанный на реакции ацетиленидов лития с триарилборанами с последующей обработкой реакционной смеси иодом. Для толана выход составляет 95%.



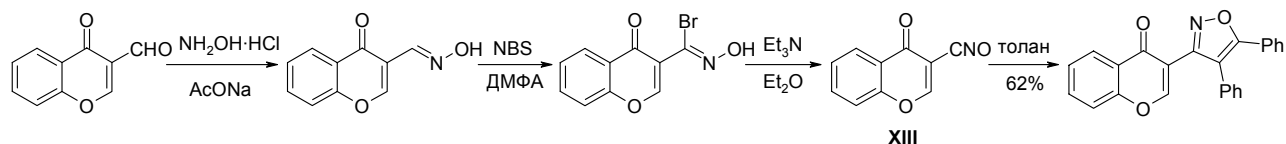
1.2. Превращение диарил- и дигетарилацетиленов в 1,2-диарил(гетарил)этенy

Для диарилацетиленов известно большое число превращений, включающих реакции циклоприсоединения и образование разнообразных металлоорганических комплексов, служащих источником многих соединений. В этот обзор включены только реакции, приводящие к неароматическим и ароматическим системам с низкой энергией ароматизации.

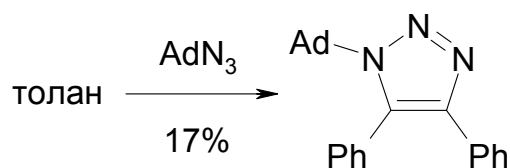
1.2.1. 1,3-Диполярное циклоприсоединение

Дифенилацетилен вступает в реакции циклоприсоединения с 1,3-диполями, такими как нитрилоксиды, азиды, нитрилилиды, азометинилиды и имины.

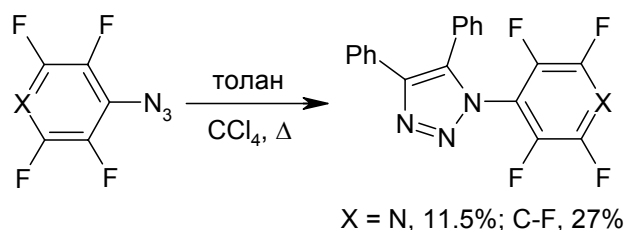
Толан реагирует⁴⁷ с нитрилоксидом (XIII), полученным *in situ* из соответствующего бромальдоксима, с образованием тризамещенного изоксазола с выходом 62%. В случае фенилацетилена как диполярофила выход 63%.



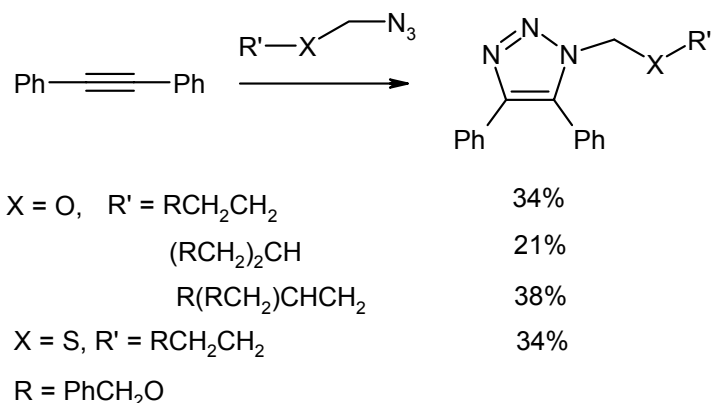
Дифенилацетилен проявляет низкую активность в качестве диполярофила в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения. Это иллюстрирует реакция с 1-азидаадамантаном⁴⁸: при кипячении в толуоле при 110°C в течение 500 ч выход соответствующего 1,2,3-триазола всего 17.4%, тогда как из диметилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты аддукт образуется за 24 ч с выходом 77%.



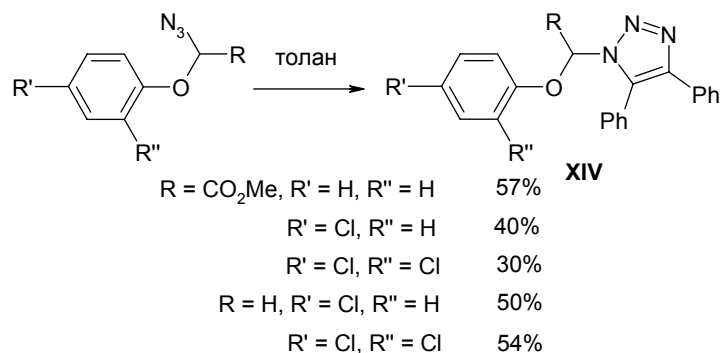
При кипячении толана в четырёххлористом углероде в присутствии перфторбензолазида⁴⁹ и 4-азидоперфторпиридина⁵⁰ получают 1,2,3-триазолы с выходами 27% и 11.5% соответственно. В первом случае возвращается 49% исходного ацетилена при кипячении в течение 20 ч.



В случае кипячения толана в присутствии алкоксиметилазидов⁵¹ в толуоле в течение двух суток с образуются 1,2,3-триазолы с выходами 21 - 38%.

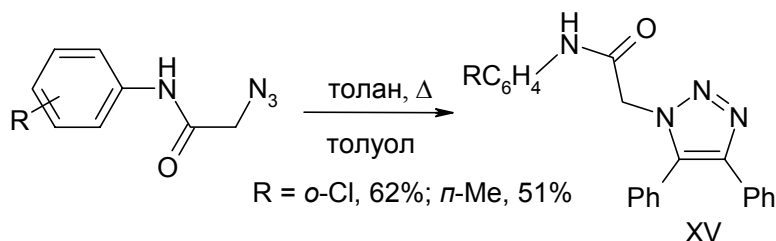


3,4-Дифенилзамещённые 1,2,3-триазолы⁵² (XIV) получают при нагревании раствора толана в толуоле с арилоксиметилазидами при 100°C в течение суток с выходами 30 - 57%, считая на три стадии из метил(арилокси)ацетата или две стадии из арилоксиметилхлорида.

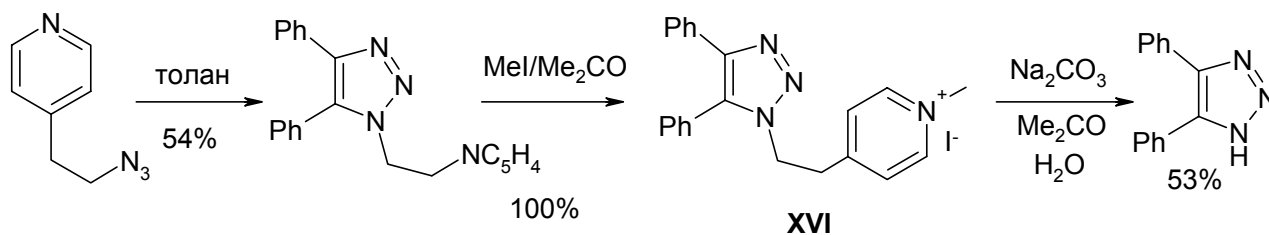


Для фенилацетилена и диметилацетилендикарбоксилата получают более высокие выходы – 50 ÷ 69% и 82 ÷ 90% соответственно.

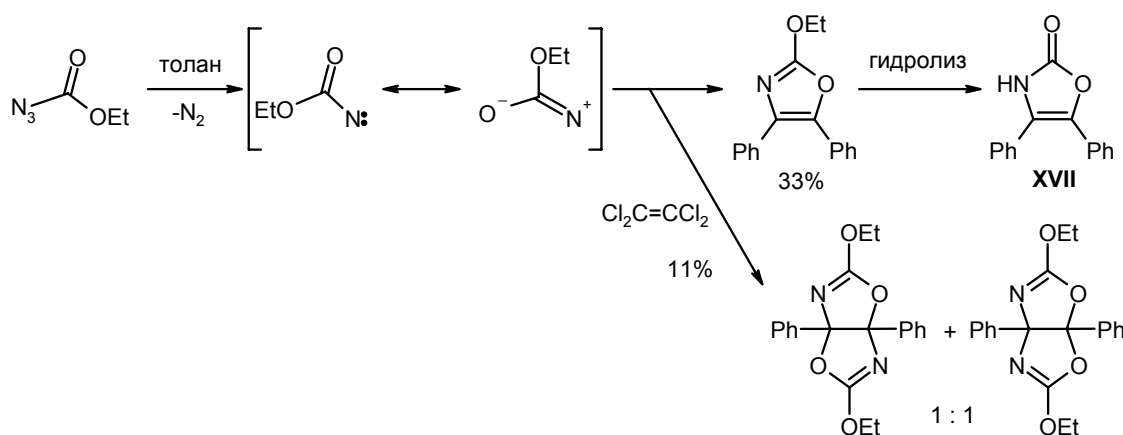
Кипячением толана в ксилоле с азидацетанилидами⁵³ в течение 20-25 ч 1,2,3-триазолы (XV) получают с более высокими выходами. Для хлор- и метилзамещённых ацетанилидов выходы аддуктов составляют 62% и 51% соответственно.



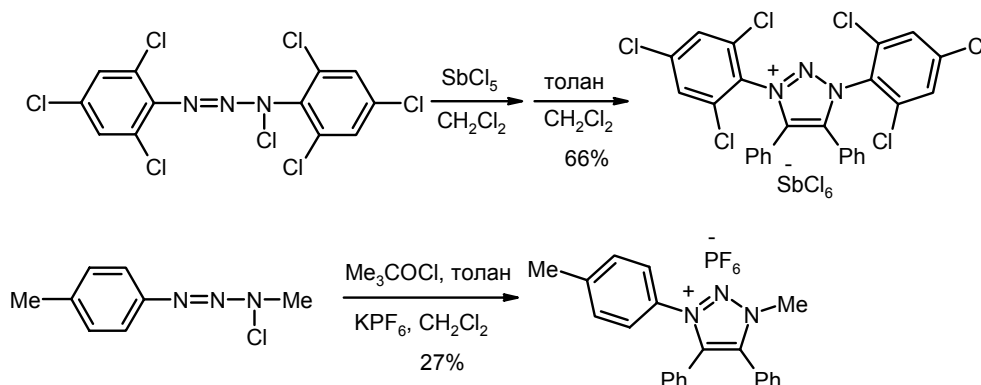
4,5-Дифенил-1,2,3-триазол⁵⁴ получают с выходом 53% при обработке водным карбонатом натрия соли (XVI), генерированной из продукта [2+1]-циклоприсоединения, синтезированного из 4-(2-азидоэтил)пиридина при кипячении с толаном в толуоле за 10.5 дней с выходом 54%.



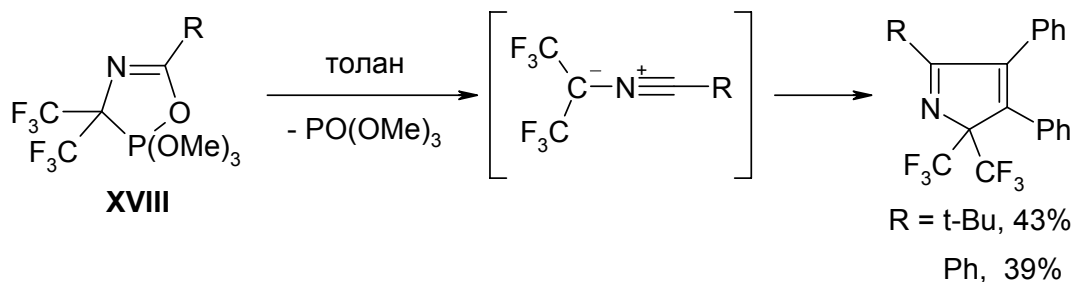
При реакции дифенилацетилена с этилазидоформиатом⁵⁵, последний при нагревании отщепляет молекулу азота и образует карбэтоксинитрен. В зависимости от количества толана получают различные продукты: в случае пятикратного избытка последнего при 130°C образуется оксазол с выходом 33%, легко гидролизующийся до оксазолон (XVII), а при нагревании эквимольных количеств реагентов в кипящем тетрахлорэтилене получают смесь двух изомеров с выходом 11% в соотношении 1:1.



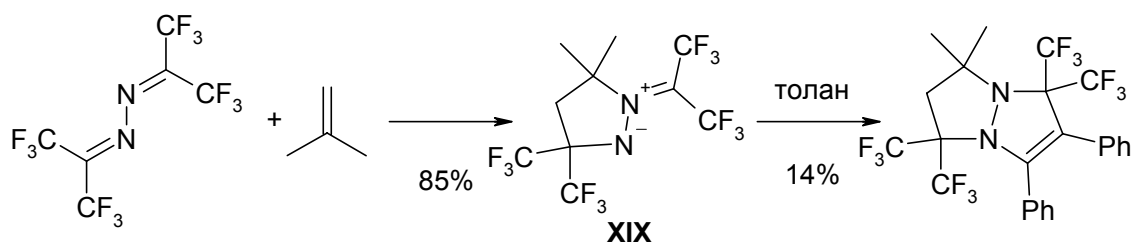
Соли триазолия⁵⁶ получают действием на толан азимина – 1,3-диполя, полученного действием суперкислот на соответствующий диазохлорамида при -78°C с выходом 66% и - 60°C с выходом 27% соответственно. Во втором случае меньший выход объясняется наличием донорных заместителей в азимине.



Нитрилиды, полученные термическим разложением производного 2,3-дигидро[1,4,2]-оксазафосфола⁵⁷ (XVIII), присоединяют к толану при нагревании в ксилоле при 140°C в течение суток, с образованием 2H-пирролов с выходами 39 - 43%. Нитрилид с *tert*-бутильным заместителем фотохимически⁵⁸ к толану не присоединяется.

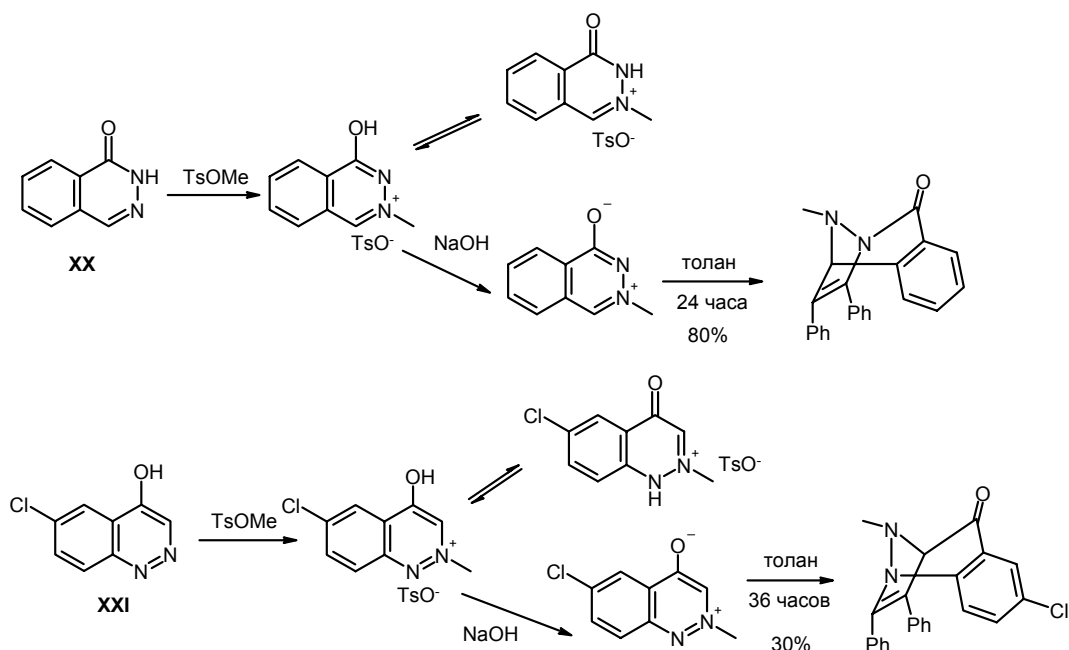


Полученный из перфтор-N,N'-диизопропилиденгидразина и изобутена циклический азометинимин⁵⁹ (XIX) при нагревании с толаном при 130°C в запаянной трубке дает производное 1*H*,5*H*-пиразоло[1,2-*a*]пиразола с выходом всего 14%.

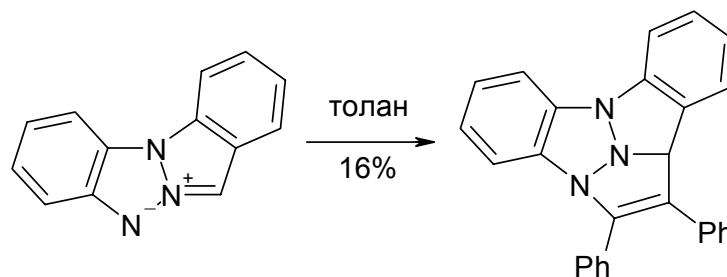


Слабость диполярных свойств толана показывает тот факт, что тот же азометинимин⁶⁰ (XIX) циклизуется с диэтиловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты с выходом 90%, несмотря на то, что этот диполярный реагент не отвечает обратным электронным требованиям.

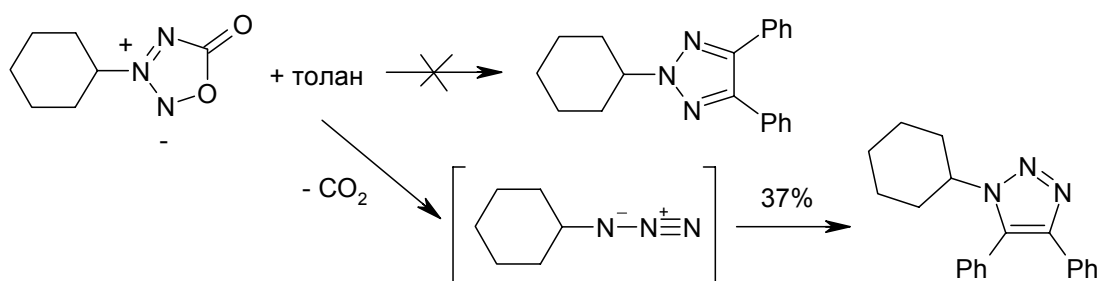
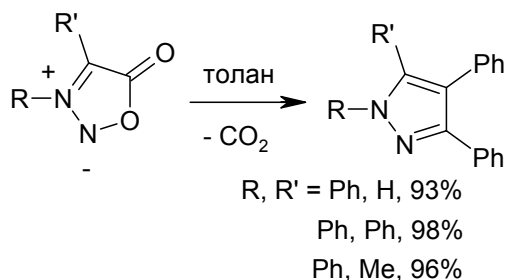
Из 2*H*-фталазин-1-она (XX) и 6-хлорциннолин-4-ола (XXI) получают два азометинимина в бетаиновой⁶¹ форме, которые кипятят в 1,2-дихлорбензоле при 180°C в присутствии двукратного избытка толана в течение 24 и 36 ч соответственно. При действии азометинимида, полученного из 6-хлорциннолина, на фенилацетилен выход продукта присоединения выше, чем для толана – 60%.



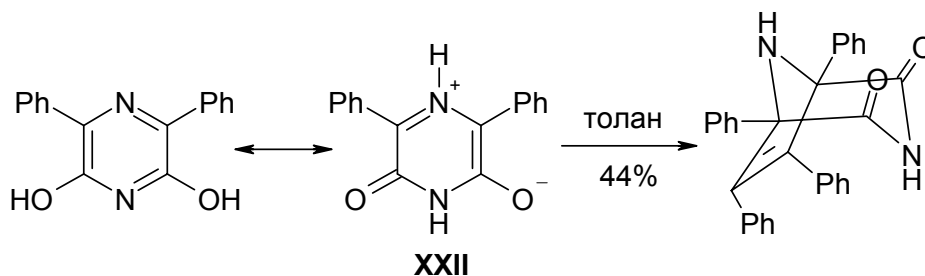
Тризапентален имеет три мезоформы, одна из которых является азометинимином. Его дибензопроизводное⁶² было использовано в реакции циклоприсоединения толана при кипячении в ксилоле, приводящей к продукту присоединения с выходом 16%.



1,2,3-Оксадiazолоны – сидноны⁶³, являющиеся циклическими азометинидами, присоединяются к толану при нагревании при 160-190°C с высокими выходами с образованием пиразолов. 1,2,3,4-Оксатриазолон вместо ожидаемого 2-циклогексил-1,2,3-триазола приводит к 1-циклогексил-1,2,3-триазолу с выходом 37%.

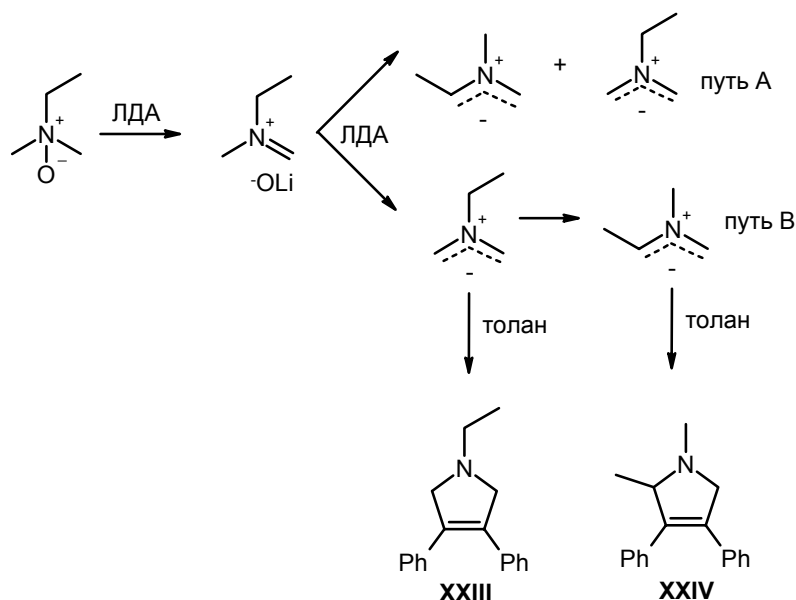


2,6-Дигидроксипиазин⁶⁴, являющийся азометинилидом (XXII) в одной из кетоформ, при кипячении в течение 9 ч в нитрометане с толаном даёт аддукт, стабильный даже при нагревании в дифениловом эфире при 280-300°C.

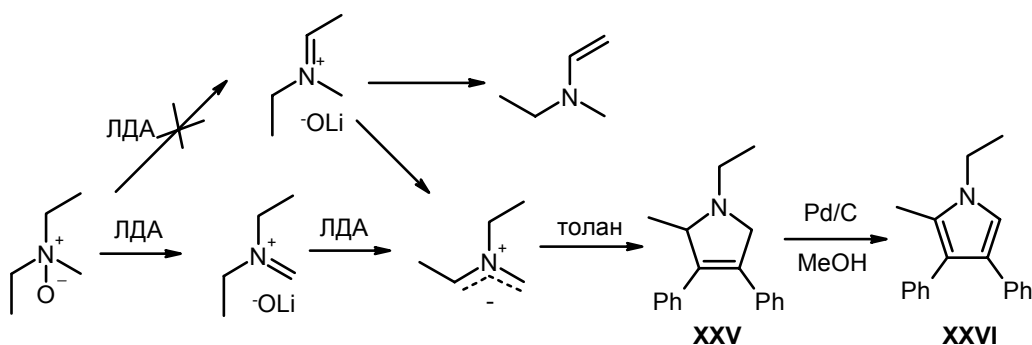


2,5-Дигидропирролы⁶⁵ получают реакцией толана с нестабильными азометинидами, генерированными in situ из соответствующих N-оксидов аминов действием LDA.

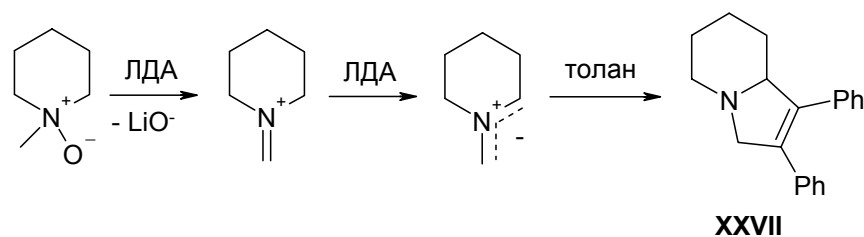
При обработке N-оксида диметилэтиламина в присутствии толана диизопропиламином лития (ЛДА) при 0°C в течение 5 ч образуется смесь дигидропирролов (XXIII) и (XXIV) в соотношении 4:1 с общим выходом 82%. При депротонировании N-оксида образуется иммониевая соль, у которой есть два “кислых” протона. Их отрыв происходит по кинетическому пути А, или термодинамическому – В с образованием равновесной смеси двух азометинилидов. Результатом этого и является смесь продуктов (XXIII) и (XXIV).



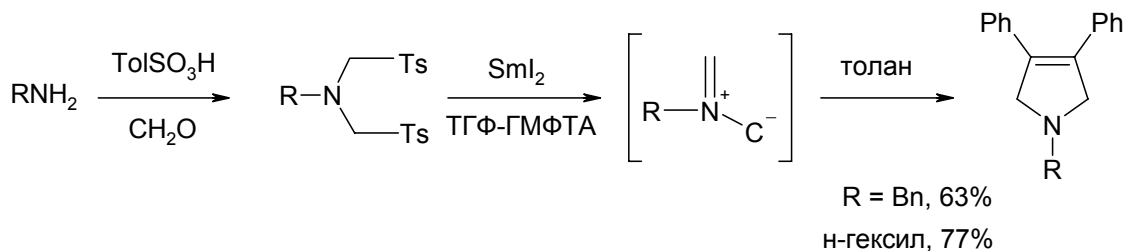
В случае N-оксида диэтилметиламина реакция проводится при -78°C в течение 4 ч, что приводит к соединению (XXV) с выходом 39% наряду с 60% исходного ацетилена. Полученный продукт при обработке 5% Pd/C в метаноле при комнатной температуре количественно дегидрируется в пиррол (XXVI). N-Оксид депротонируется только по метильной группе в иммониевую соль, которая, согласно своей симметрии, даёт только один азометинилид.



N-Оксид N-метилпиперидина действием ЛДА в присутствии толана за 4 ч при 0°C превращается в производное индолизина (XXVII) с выходом на вступивший в реакцию толан в 66%.

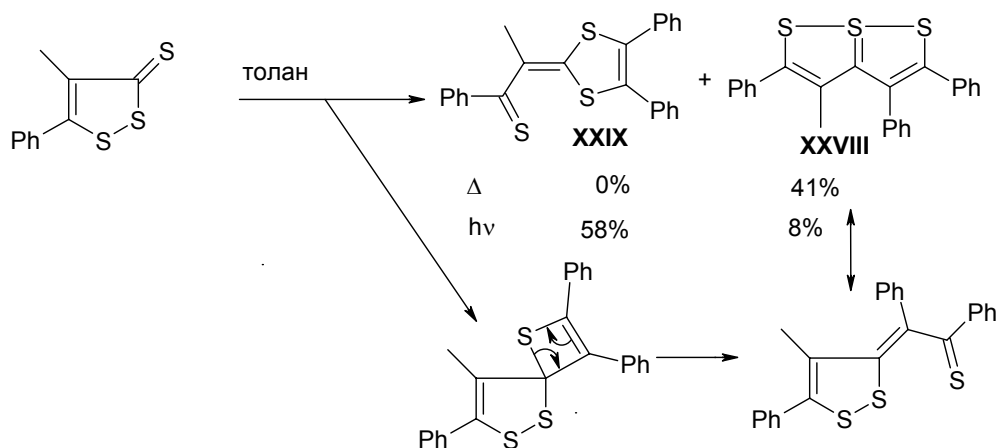


Азометинилиды можно получать другим способом – из N,N-бис(тозилметил)алкиламинов⁶⁶. Их реакция с толаном в присутствии иодида самария в растворе ТГФ - ГМФТА приводит к замещённым 2,5-дигидропирролам с выходами 63 - 77%.



С 1,2-дителиен-3-тионами ацетилены вступают в реакцию присоединения или с раскрытием цикла с промежуточным образованием 1,3-диполя, или по C=S связи.

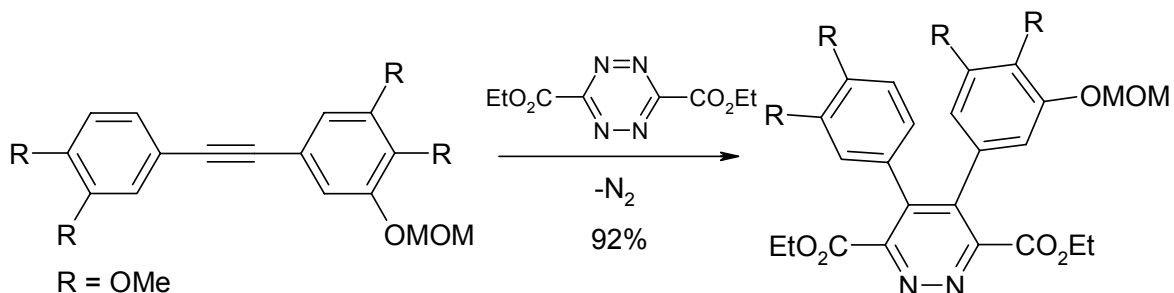
Например, толан при восьмичасовом кипячении с 5-фенил-1,2-дителиен-3-тионом⁶⁷ в ДМФА даёт аддукт (XXVIII) с выходом 41%, тогда как при облучении полным светом лампы высокого давления “ДРШ-1000” в бензольном растворе в течение 8 ч получают смесь аддуктов (XXVIII) и (XXIX) с выходами 8% и 58% соответственно.



1.2.2. Реакция Дильса – Альдера.

Есть несколько примеров реакций Дильса – Альдера с “обращенными” электронными требованиями, в которых диенофил (диарилацетилен) содержит донорные группы, а диен (1,2,4,5-тетразин) – электроноакцепторные группы), в которых образуются нестабильные аддукты, превращающиеся в пиридазины с выбросом молекулы азота.

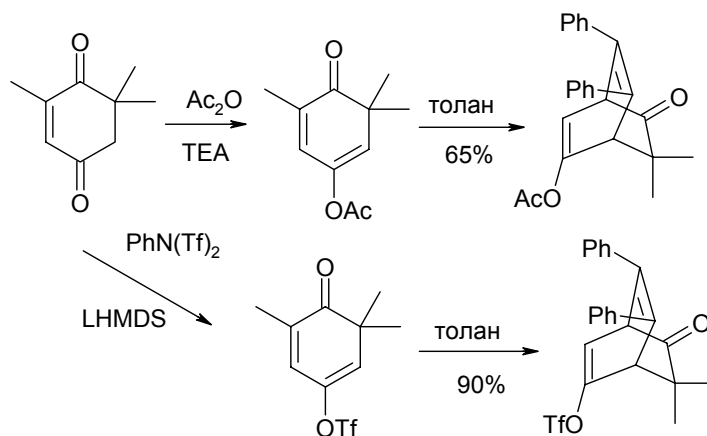
Например, 4,5,3',4'-тетраметокси-3-(метоксиметилокси)ацетилен⁶⁸ при нагревании с 1,2,4,5-тетразином в мезитиле при 120°C превращается в соответствующий пиридазин с выходом 92%.



Толан успешно реагирует с менее активным диеном – 3,6-дифенилтетразином⁶⁹ при кипячении в толуоле в течение трёх дней, что приводит к 3,4,5,6-тетрафенилпиридазину с выходом 86%.

Напротив, с 3,6-ди-(3,4-диметоксибензоил)-1,2,4,5-тетразином⁷⁰ толан не вступает в реакцию при кипячении в мезитиле при 160°C в течение 5 ч, тогда как фенилацетилен и метиловый эфир ацетиленкарбоновой кислоты дают продукты присоединения с выходами 70% за 2 дня при 110°C и 65% за 5 дней при 95°C соответственно.

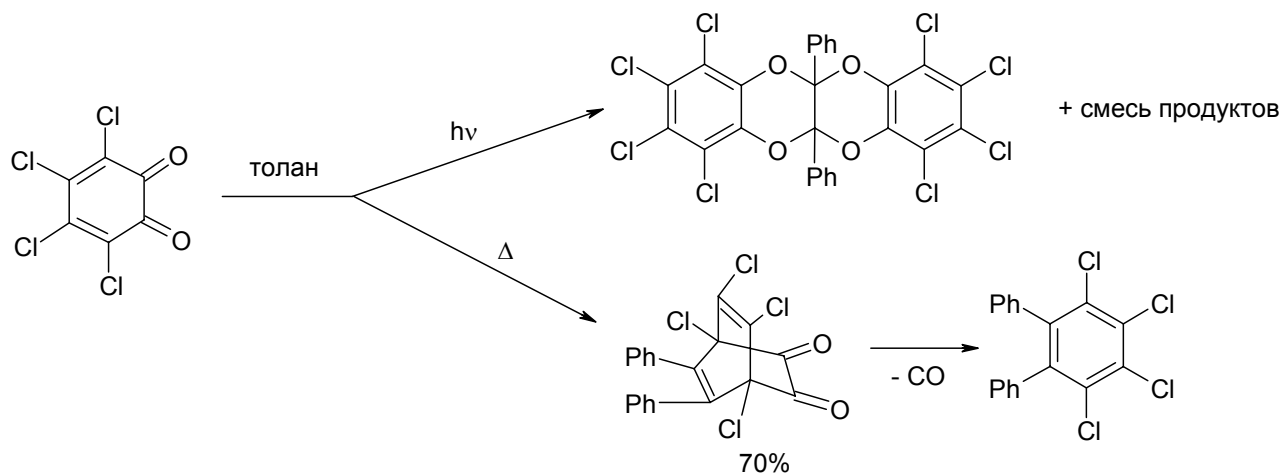
Толан также вступает и в обычную реакцию Дильса-Альдера. Ацетил и трифлатзамещённые циклогексадиеноны⁷¹ циклизируются с толаном при нагревании при 120°C в течение 24 ч с образованием бицикло[2,2,2]октадиенонов с выходами 65% и 90% соответственно. Более высокий выход в случае диена, содержащего сильную электроноакцепторную трифлатную группу.



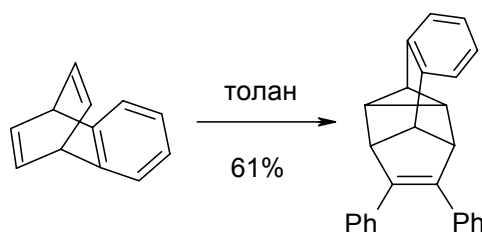
В обзор не включены реакции толана с цикlopentadiенонами, так как они приводят к гексазамещённым бензолам, не представляющим для нас интереса.

Термическое и фотохимическое присоединение толана к тетрахлор-*o*-бензохинону⁷² приводит к различным результатам: при облучении светом с $\lambda > 400$ нм в ацетоновом или ацетонитрильном растворе образуется сложная смесь, в которой присутствует продукт

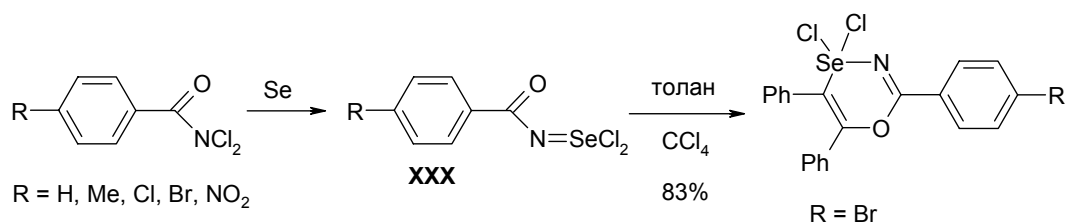
присоединения двух молекул бензохинона к толану, а при нагревании при 98-150°C с 70% выходом образуется аддукт Дильса-Альдера, который при облучении видимым светом отщепляет CO, превращаясь в 1,2,3,4-тетрахлор-5,6-дифенилбензол.



Бензобикало[2,2,2]октадиен⁷³ является стерически напряженной системой и вступает в реакцию с толаном в присутствии каталитической системы $\text{Co}(\text{acac})_2/\text{DPPE}/\text{Et}_2\text{AlCl}$ с образованием аддукта с выходом 61%.



Примером гетеро-реакции Дильса – Альдера является образование 4*H*-4λ⁴-1,4,3-оксаселеназина⁷⁴ при комнатной температуре за 2 ч с выходом 83% из толана и диена (XXX), синтезированного реакцией внедрения селена в дихлорамида.

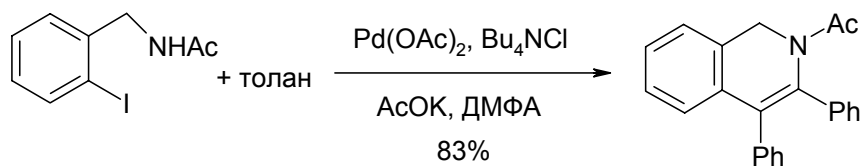


1.2.3. Присоединение комплексов переходных металлов к диарилацетиленам

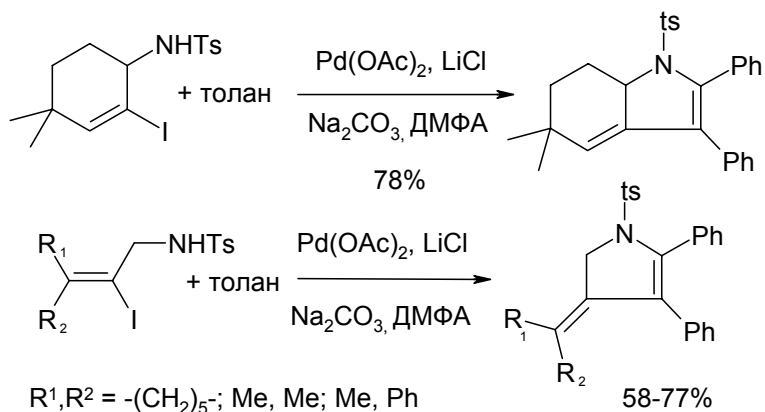
Получение производных хинолина и пиррола

Известно большое число реакций присоединения толана к конденсированным ароматическим комплексам палладия, содержащим связь палладий-азот, с образованием соединений, включающих гидрированный хинолиновый или пиррольный фрагмент.

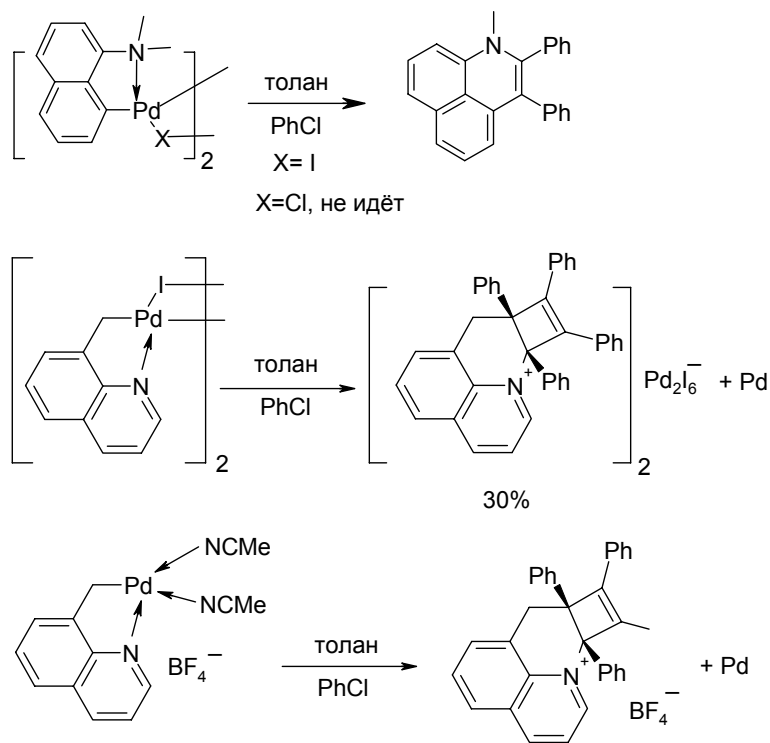
При циклизации *N*-(2-иодбензил)ацетамида⁷⁵ с двукратным избытком толана при 120°C в течение 24 ч с выходом 83% образуется 2-ацетил-3,4-дифенилизохинолин.



Соединения, содержащие 2-иодаллиламидный фрагмент, реагируют с толаном (100°C , 7-10 ч) с образованием производных 2,3-дигидро-1H-пиррола⁷⁶. Образование пирролов, изомерных продуктам присоединения, не наблюдается.

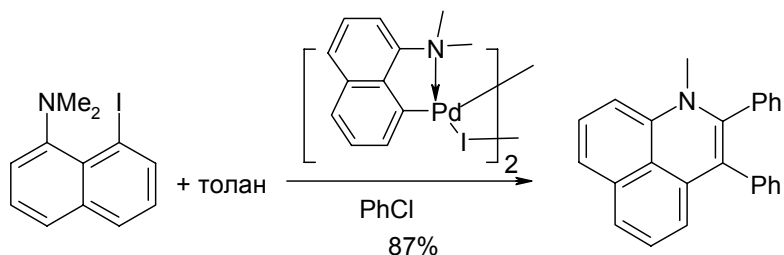


Ряд палладиевых комплексов⁷⁷ вступает в реакцию с толаном при кипячении в хлорбензоле. При использовании хлорсодержащего комплекса реакция не идёт, тогда как с иодидом – выход аддуктов количественный.

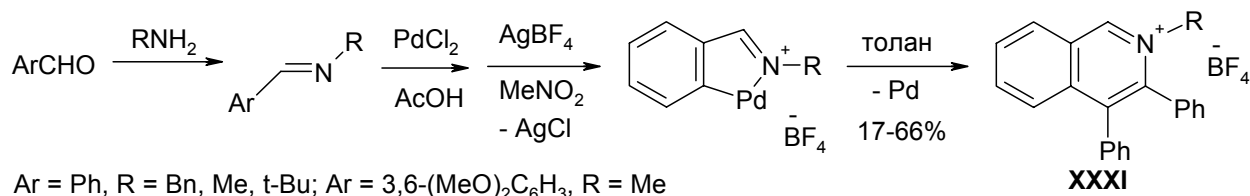


Аналогично из 1-диметиламино-8-иоднафталина⁷⁸ при кипячении в хлорбензоле в течение 4 ч с 87% выходом получают 1-метил-2,3-дифенилбензо[*d,e*]хинолин. Авторами был

испробован ряд катализаторов: $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, $\text{Pd}(\text{dba})_2$, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, $(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2$, но успех достигнут только для катализатора, структурно похожего на субстрат.

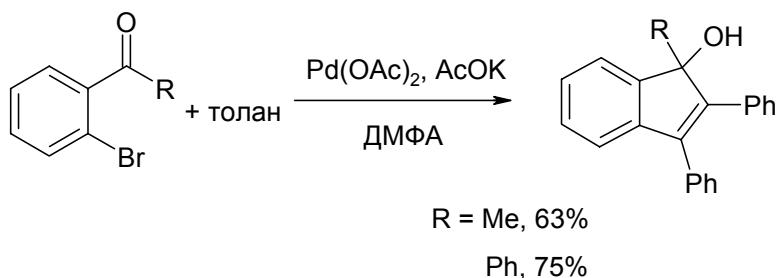


Ряд 3,4-дифенилизохинолиниевых⁷⁹ солей (XXXI) синтезируют с выходами 17-66% реакцией замещения палладия толаном в комплексах, полученных из оснований Шиффа.

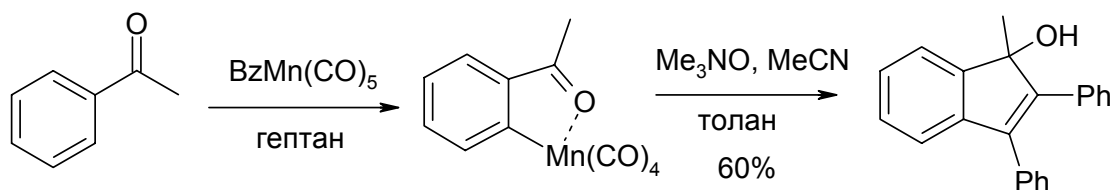


Инденолы

Толан может вступать с ацетофенонами в реакции, приводящие к инденолам. Например, они были синтезированы нагреванием пятикратного избытка толана с 2-бромацетофеноном⁸⁰ и 2-бромбензофеноном в присутствии 5 моль% ацетата палладия при 100°C в течение 20 и 96 ч соответственно. В последнем случае для активации использовалось 10% трифенилфосфина.

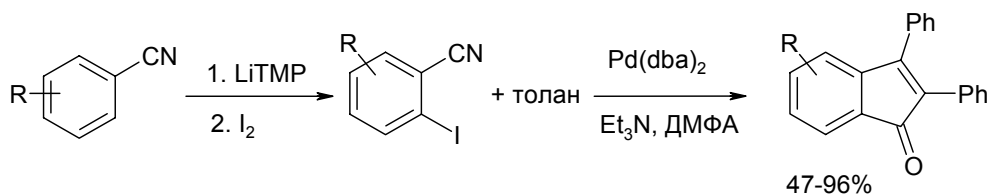


Более мягкие условия применяются в синтезе инденола с использованием комплекса пентакарбонилбензилмарганца⁸¹, для которого не требуется даже наличие атома галогена в бензольном кольце: ацетофенон превращается в 1-метил-2,3-дифенилинден-1-ол при комнатной температуре в течение 8-16 ч с выходом 60%.

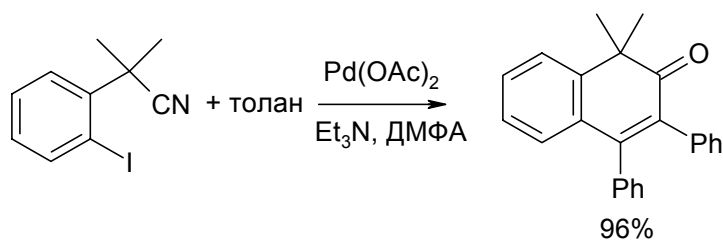


Инденоны

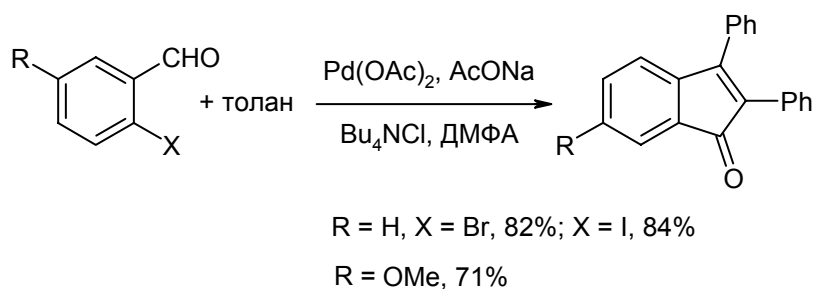
Замещенные 2,3-дифенилинден-1-оны⁸² синтезируют из замещенных 2-иодбензонитрилов с выходами от 47 до 96% с использованием тройного избытка толана в присутствии 10% $\text{Pd}(\text{dba})_2$ в смеси водного триэтиламина с диметилформамидом при нагревании при 100°C в течение суток. В частности, 2,3-дифенилинден-1-он образуется с выходом 74%, а при повышении температуры до 130°C выход повышается до 96%. Исходные иоднитрилы получают с хорошими выходами из литиевых производных нитрилов. Для литирования необходимо использовать такое основание со слабыми нуклеофильными свойствами как - 2,2,6,6-тетраметилпиперидид лития (LiTMP).



Аналогичным способом получают 1,1-диметил-3,4-дифенил-1*H*-нафталин-2-он.

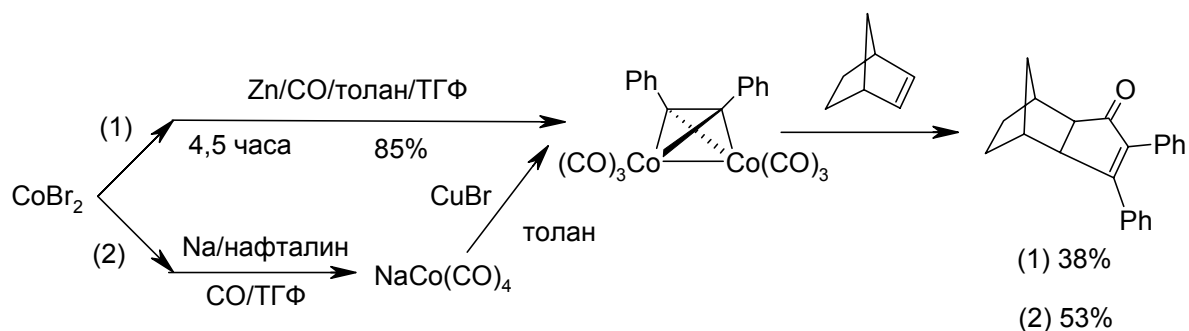


2-Галогенбензальдегиды⁸³ также можно превратить в инденоны. Реакция проводится в присутствии 5% мольн. ацетата палладия в присутствии ацетата натрия и тетрабутиламмонийхлорида при нагревании при 100°C в ДМФА.

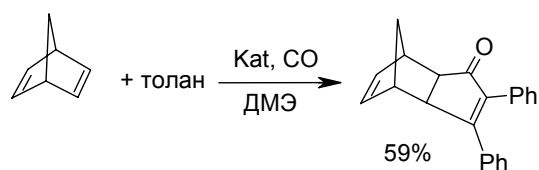


В случае менее активного бромида для завершения реакции требуется не 13, а 36 ч.

Из толана двумя способами можно генерировать комплекс, присоединяющийся к норборнену^{84,85} при кипячении в ТГФ в течение 12 ч с образованием гидрированного бициклического производного инденона с выходами 38% и 53% по (1) и (2) пути соответственно.

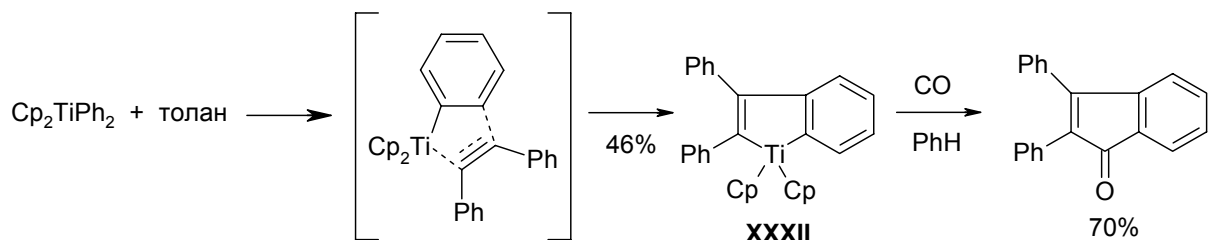


Похожая реакция протекает с норборнадиеном⁸⁶ в растворе диметоксиэтана (ДМЭ) при 140°C в течение 40 ч в присутствии 5% мольн. (ind)Co(cod) в атмосфере монооксида углерода при давлении в 15 атм.

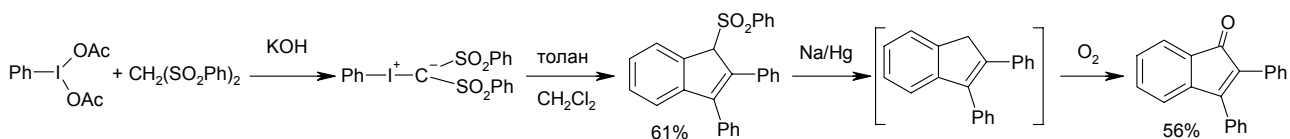


Тот же продукт получают с выходом 84% в присутствии октакарбонилдикообальта⁸⁷ $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ в растворе смеси ДМСО с бензолом.

Из толана и бисциклопентадиенилдифенилтитана⁸⁸ при кипячении в бензоле с выходом 46% в течение часа образуется производное (XXXII), которое в бензольном растворе при обработке монооксидом углерода под давлением 200 атм при комнатной температуре в течение 7 ч превращается в 2,3-дифенилинден-1-он с выходом 70%.

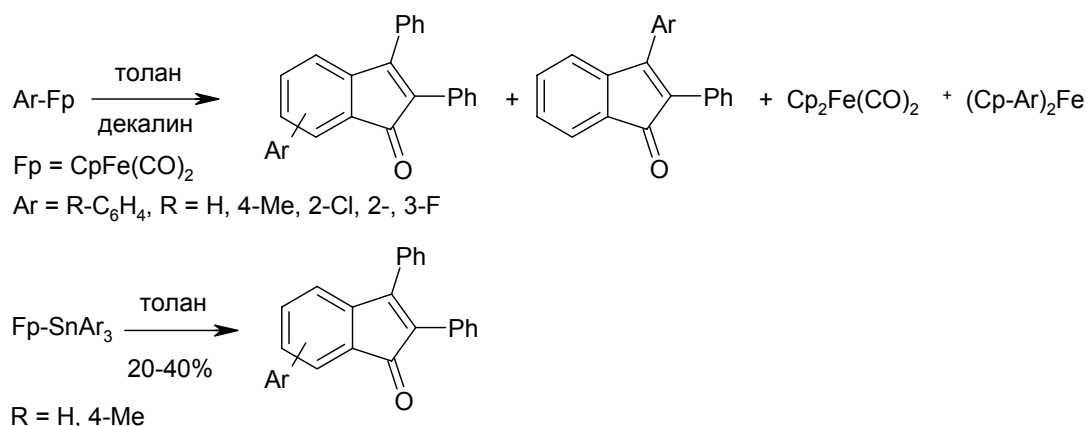


Производные гипервалентного иода являются реакционноспособными соединениями. Например, полученный при обработке фенилиодозоацетата гидроксидом калия при -10°C, фенилиодозодибензолсульфонат⁸⁹ присоединяется к толану при комнатной температуре в течение 12 ч с выходом 61%. Полученный продукт превращают в 2,3-дифенилинден-1-он реакциями последовательного восстановления и окисления с выходом 56%.



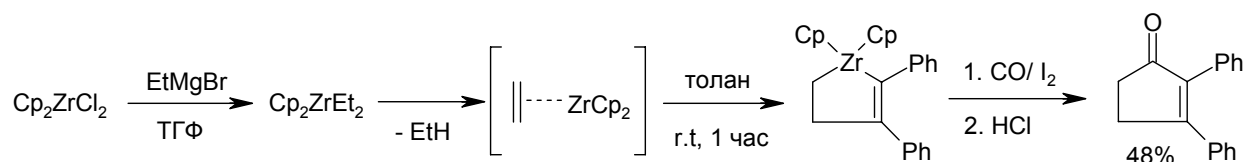
Арилкарбонильные комплексы железа также образуют инденоны⁹⁰ с выходами 20-40% при кипячении в течение 5 минут в дегазированном декалине. В результате образуются два

изомерных инденона наряду с $\text{Cp}_2\text{Fe}(\text{CO})_2$ и $(\text{Cp-Ar})_2\text{Fe}$. В случае триарилстанильных комплексов образуется только один изомер.

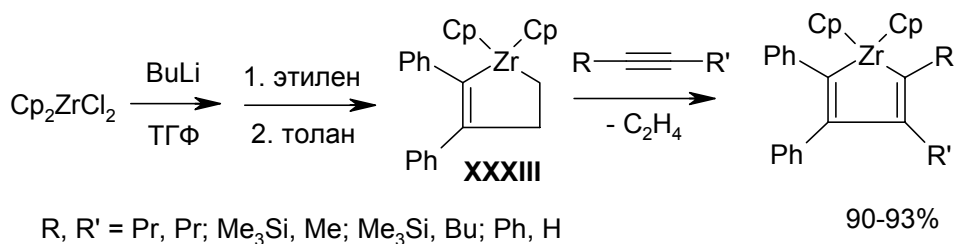


Циклопентеноны

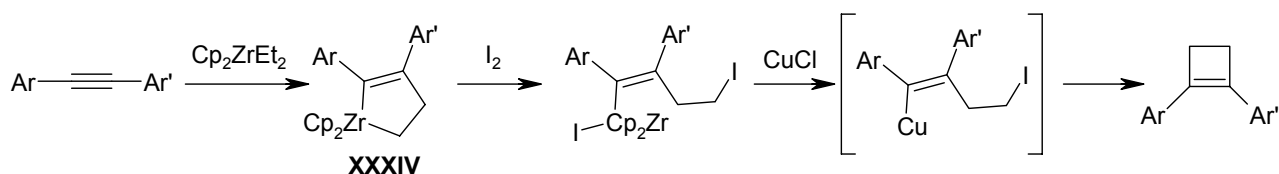
При взаимодействии с дициклопентадиенилдиэтилцирконием ацетилены превращаются в цирконациклопентены или цирконациклопентадиены, образующие в атмосфере монооксида углерода циклопентеноны. Например, 2,3-дифенилциклопент-2-енон⁹¹ получают с выходом 48% (64% по ГЖХ) при взаимодействии толана с бисциклопентадиенилдиэтилцирконием Cp_2ZrEt_2 при комнатной температуре в течение часа с последующей обработкой образующегося металлоцикла монооксидом углерода в присутствии иода при -78°C в течение 3 ч. Исходный дициклопентадиенилдиэтилцирконий Cp_2ZrEt_2 синтезируют при обработке дициклопентадиенилцирконийдихлорида Cp_2ZrCl_2 двумя эквивалентами этилмагнийбромида в ТГФ при -78°C .



Несимметричные цирконациклопентадиены⁹² получают с высокими выходами последовательным взаимодействием толана с дициклопентадиенилдиэтилцирконием в присутствии этилена с образованием цирконациклопентена (XXXIII), вступающего в реакцию замещения с другой молекулой ацетилена при 50°C в атмосфере азота с выделением этилена.

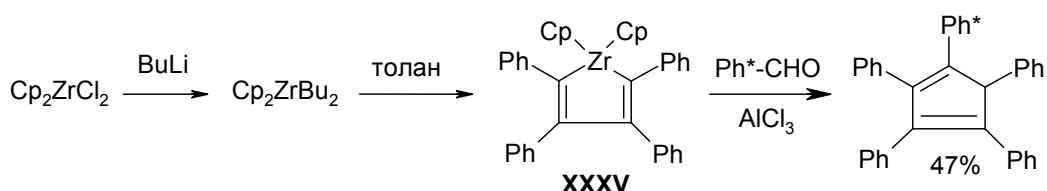


При последовательной обработке цирконациклопентена (XXXIV) иодом и хлоридом меди (I) образуются 1,2-диарилзамещённые циклобутены⁹³ с выходами 51 - 86% из диарилацетиленов и Cp_2ZrEt_2 , получаемого *in situ* из Cp_2ZrCl_2 и этилмагнийбромида.

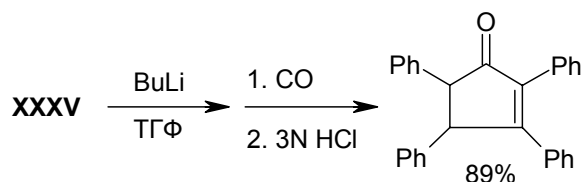


$\text{Ar} = \text{Ph}, \text{Ar}' = \text{H}, p\text{-Cl}, p\text{-Br}, p\text{-I-C}_6\text{H}_4, 2\text{-тиенил}; \text{Ar} = \text{Ar}' = p\text{-Br-C}_6\text{H}_4$

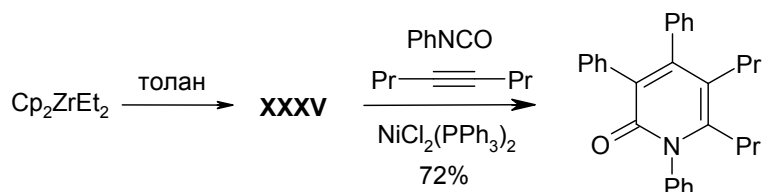
Если к дициклопентадиенилдибутилцирконию прибавить два эквивалента толана, то образуется тетрафенилцирконациклопентадиен (XXXV), который в присутствии смеси бензальдегида и AlCl_3 при комнатной температуре превращается в 1,2,3,4,5-пентафенилциклопента-1,3-диен⁹⁴ с 47% выходом.



Комплекс (XXXV) в присутствии бутиллития при барботировании монооксида углерода в реакционную смесь под небольшим давлением образует 2,3,4,5-тетрафенилциклопент-2-енон⁹⁵ (смесь *цис*- и *транс*-изомеров в соотношении 1:7) с выходом 89%.



При нагревании в течение 3 ч при 50°C комплекс (XXXV) (получен из толана и Cp_2ZrEt_2 при 0°C в течение 3 ч) в присутствии фенилизотиоцианата PhNCO и ди-(*n*-пропил)ацетилена $\text{PrC}\equiv\text{CPr}$ превращается в соответствующий 2-пиридон⁹⁶ с выходом 72%.



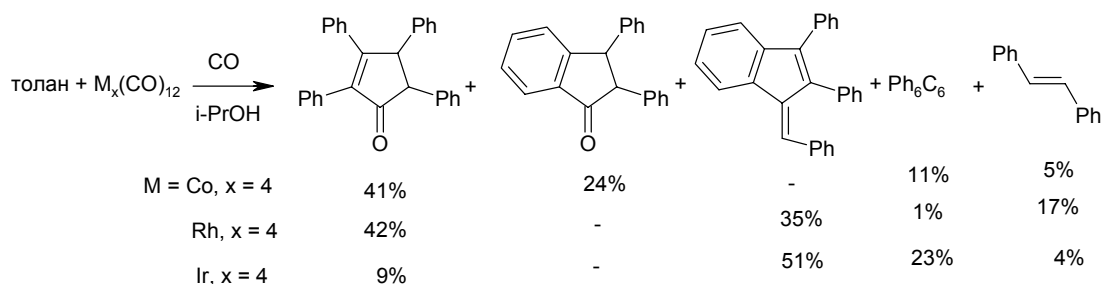
При добавлении тионилхлорида к тетрафенилцирконациклопентадиену (XXXV) в гексане при 0°C получают с 52% выходом 1,2,3,4-тетрафенилтиофеноксид^{97,98}, который можно получить с выходом 95%, если вводить в реакцию не SOCl_2 , а диоксид серы⁹⁹ при 20°C.



Циклопентеноны также образуются при использовании карбониллов металлов. Например, дифенилацетилен с тетракарбонил кобальта¹⁰⁰ в смеси диоксана с этанолом превращается в 2,3,4,5-тетрафенилциклопент-2-енон с выходом 14%, тогда как реакция в бензоле приводит к α -фенилкоричной кислоте.

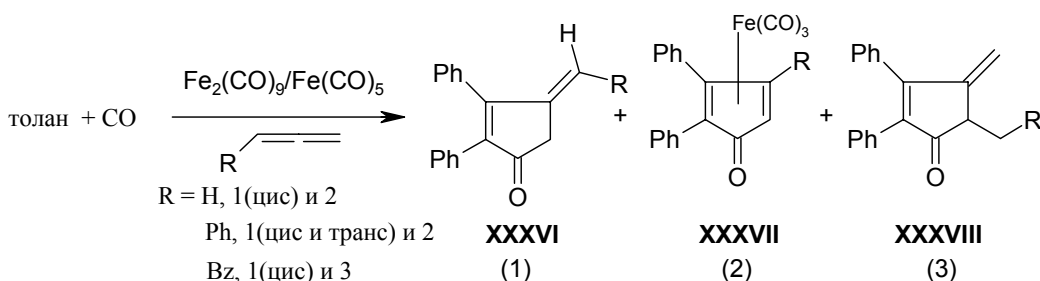
При обработке этанольного раствора толана и хлороводорода тетракарбонил никеля при 65°C в течение 2 ч происходит аномальное¹⁰¹ карбонилирование первого. Это приводит к 2,3,4,5-тетрафенилциклопент-2-енону с выходом 37%.

Толан с карбонилами¹⁰² кобальта, родия и иридия в изопропиловом спирте при пропускании СО при 220°C в течение 6 ч превращается в смесь продуктов, содержащую циклопент-2-енон.



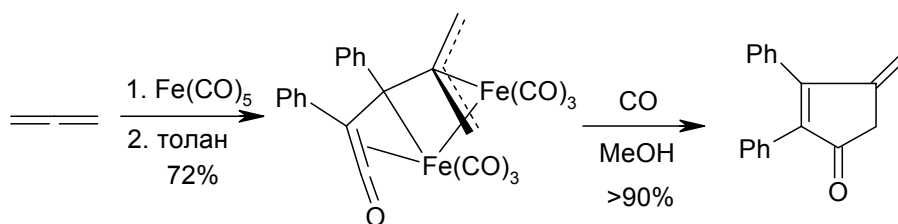
С карбонилами железа, рутения и осмия (x = 3) образуется только 1,2-дифенилэтилен (смесь изомеров E/Z) с выходами 29%, 99% и 3% соответственно.

Толан реагирует с алленами в атмосфере монооксида углерода в присутствии карбониллов железа при УФ-облучении¹⁰³ с образованием смеси замещенных 2,3-дифенилциклопентенонов (XXXVI) и (XXXVII) наряду с комплексом (XXXVIII) с выходами 25-47%.

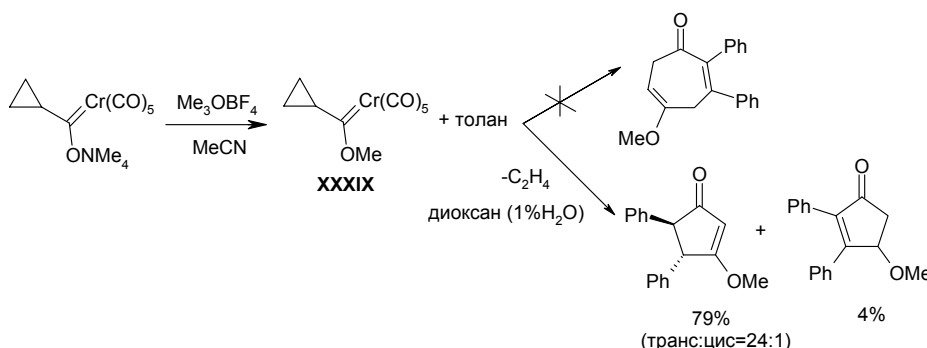


Модификация условий¹⁰⁴ (комплекс аллена с пентакарбонил железа получают при облучении ртутной лампой при 0°C в течение 2 ч, затем прибавляют толан и подают СО в метанольный раствор реакционной смеси при 50°C при давлении 80 атмосфер в течение 60

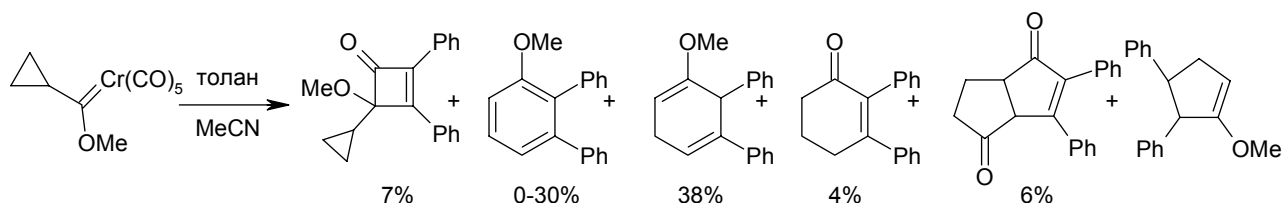
ч) приводит исключительно к 4-метилен-2,3-дифенилциклопент-2-енону с выходом более 90%.



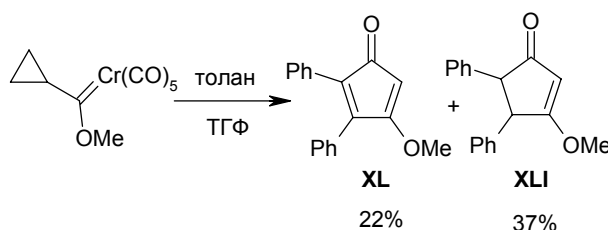
При обработке толана карбонильным комплексом хрома¹⁰⁵ (XXXIX) вместо ожидаемого циклогептадиенона образуется смесь цикlopентенонов в соотношении, зависящем от растворителя. Исходный комплекс¹⁰⁶ получают действием на хромит тетрафторобората триметил оксония в ацетонитриле.



При замене диоксана на ацетонитрил¹⁰⁷ состав продуктов резко меняется - преимущественно образуются 2,3-дифенил-2,5-дигидроанисол и 2,3-дифениланисол.



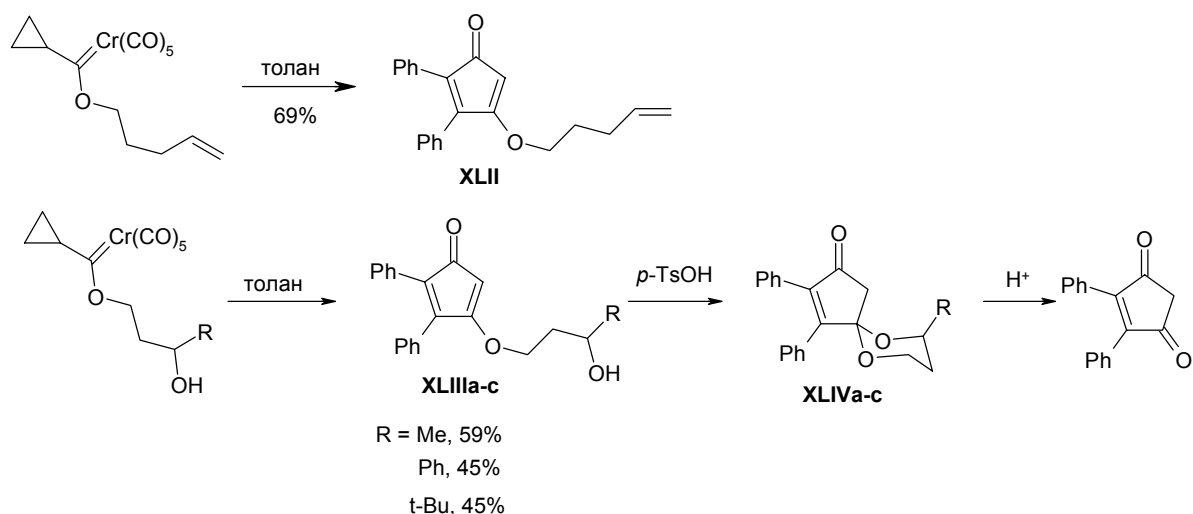
В растворе ТГФ образуется смесь цикlopентадиенона¹⁰⁸ (XL) и цикlopентенона (XLI). В 1% водном диоксане происходит восстановление соединения (XL) в (XLI) с выходом 61%, что связано с неустойчивостью цикlopентадиенонов, особенно в присутствии доноров протона.



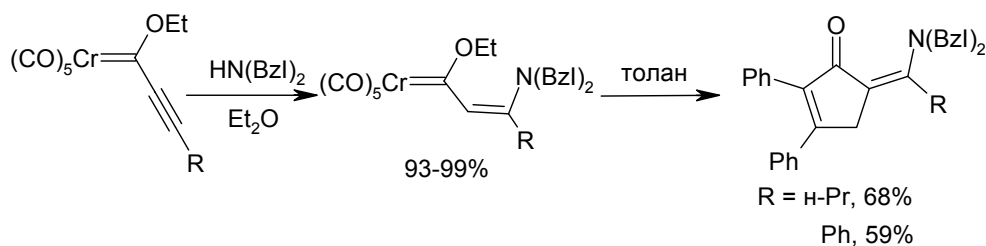
Если проводить реакцию в гексане¹⁰⁹, то реакция останавливается на продукте (XL) (выход 70%). В водном диоксане (50: 50) образуется только соединение (XLI) (цис: транс =

13: 1), стабильное в холодильнике в течение нескольких дней. Половина вещества димеризуется за полгода при -23°C .

В реакциях толана с пент-4-енилоксизамещенным¹⁰⁹ хроматом и 3-замещенными 3-гидроксипропоксихроматами образуется ряд 3-алкокси-4,5-дифенилциклопента-2,4-диен-1-онов с выходами 45 - 69%. Соединение (XLII) при нагревании при 80°C в течение суток не претерпевает внутримолекулярной циклизации по Дильсу-Альдеру. Спирты (XLIIIa-c) в присутствии *n*-толуолсульфокислоты внутримолекулярно циклизируются по двойной связи с образованием 7-замещенных 3,4-дифенил-6,10-диоксаспиро[4.5]дец-3-ен-2-онов (XLIVa-c), которые в кислой среде гидролизуются в 4,5-дифенилциклопент-4-ен-1,3-дион.

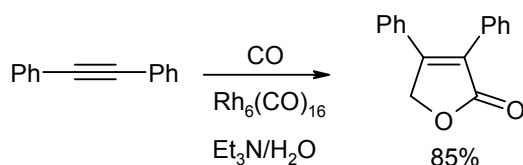


Замещённые 5-метиленциклопентеноны¹¹⁰ получают с хорошими выходами действием алкинильных комплексов хрома на толан при $50\text{-}55^{\circ}\text{C}$ в течение четырёх дней.



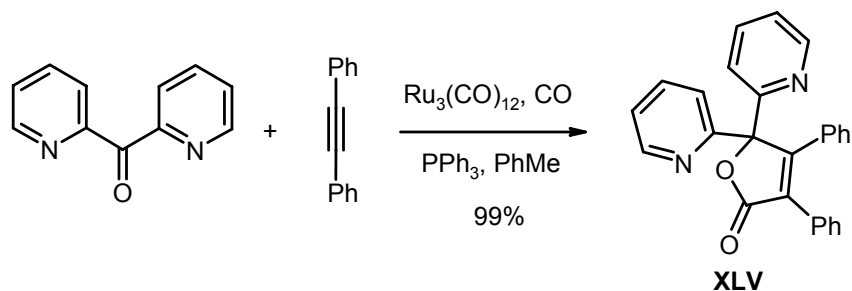
Лактоны

В присутствии карбониллов родия и монооксида углерода дифенилацетилен образует пятичленные лактоны. При обработке толана в водном триэтиламин монооксидом углерода при давлении 10 МПа в присутствии $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ при 80°C в течение 18 ч образуется 3,4-дифенил-2(5*H*)фуранон¹¹¹ с выходом 85%.

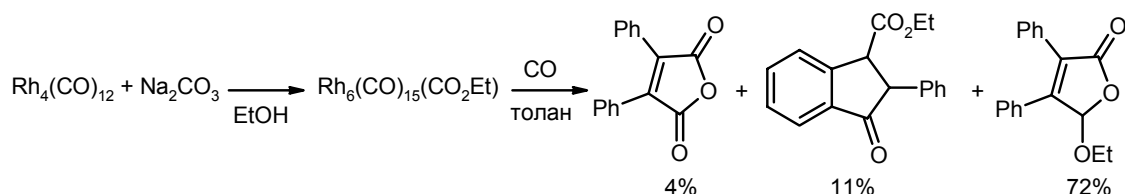


Такой же выход – 83% получен в присутствии $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ ¹¹². Другие катализаторы – карбонилы рутения, кобальта и железа – в этих условиях не активны.

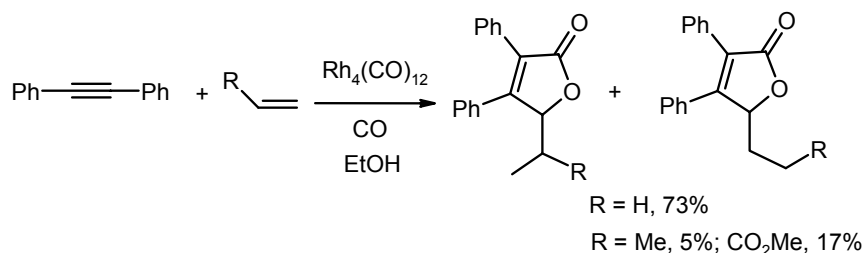
При использовании трифенилфосфина дифенилацетилен (10 экв) вступает в реакцию с 1,1-бис(2-пиридил)кетон¹¹³ (1 экв) в присутствии $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ в толуольном растворе при температуре 160°C и давлении CO в 32 атмосферы с образованием γ -бутиролактона (XLV) с выходом 99% за 20 ч.



В присутствии $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ с использованием Na_2CO_3 как основания¹¹⁴ в этаноле при 125°C толан вступает как в реакции присоединения так и внутримолекулярной циклизации.



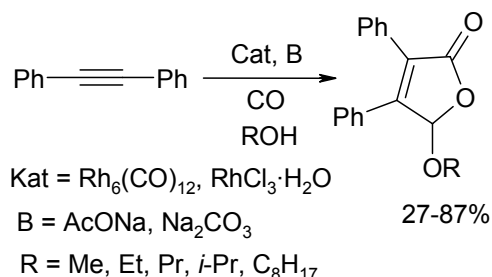
Если проводить реакцию в присутствии олефинов¹¹⁵ при нагревании в этаноле при 150°C в течение 6 ч, то образуется смесь двух изомерных 5-алкил-2-фуранонов. В случае этилена образуется только один продукт с выходом 73%, для пропилена и метилакрилата выходы значительно ниже – получены смеси двух изомеров с выходами 5% и 17% соответственно.



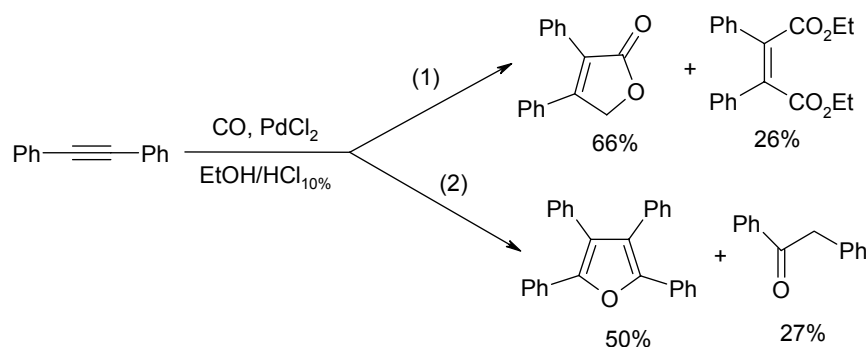
Другие родиевые катализаторы дают более низкие выходы. Снижение температуры до 100°C снижает выход продукта в случае этилена до 10% наряду с образованием смеси продуктов иного состава.

Изучено влияние условий^{116,117} реакции на выходы 5-алкокси-3,4-дифенил-5H-фуранонов из толана. Их выход в этанольном растворе при нагревании при 125°C в течение 6 ч без основания в присутствии $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ составляет всего 5%, тогда как в присутствии

основания (AcONa) 87%. С увеличением длины алкильного остатка и его разветвлённости выход уменьшается.

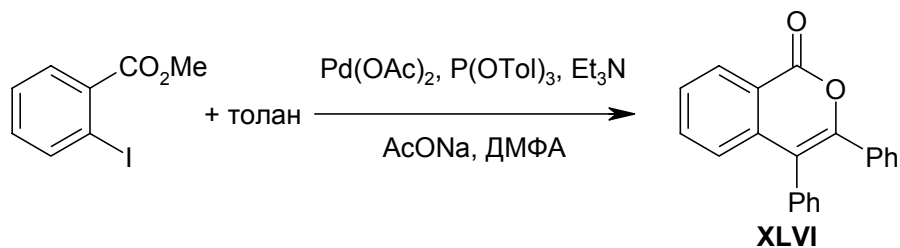


В присутствии дихлорида палладия¹¹⁸ PdCl_2 при карбонилировании толана в смеси этанола и 10% раствора HCl при 100°C в автоклаве в течение 15 ч образуется лактон с 66% выходом наряду с 26% производного малеиновой кислоты. При изменении условий: выдержке реакционной смеси при 50°C в автоклаве в течение часа и последующей её обработке монооксидом углерода при 100°C в автоклаве в течение 15 ч реакция идёт по второму пути с образованием 50% 1,2,3,4-тетрафенилфурана и 27% дезоксибензоина.



Шестичленные лактоны синтезируют из толана и соединений, содержащих фрагмент метил-2-иодакрилата.

Например, 3,4-дифенилизохромен-1-он¹¹⁹ (XLVI) получают действием метил-2-иодбензоата на 2.2 эквивалента толана при 100°C в присутствии 2% ацетата палладия $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ и 4% $\text{P}(\text{OTol})_3$ в растворе ДМФА, содержащего 0.3% триэтиламина и один эквимоль ацетата натрия.



При использовании производных метил-2-иодакрилата¹²⁰ в реакции с толаном при 100°C в присутствии ацетата палладия, карбоната натрия и хлорида лития в растворе ДМФА в течение 5 и 12 ч соответственно образуются α -пироны (XLVII) с выходами 40 и 51%.



R,R' = Et, Me 51%

$$\text{R}-\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{C}(\text{R}')\text{I} + \text{толан} \xrightarrow[\text{LiCl, ДМФА}]{\text{Pd}(\text{OAc})_2, \text{Na}_2\text{CO}_3} \text{R}-\text{C}(\text{O})=\text{C}(\text{R}')=\text{C}(\text{Ph})_2$$
$$R,R' = -(CH_2)_5-; Hal = Br, 8 \text{ часов, } 56\%$$

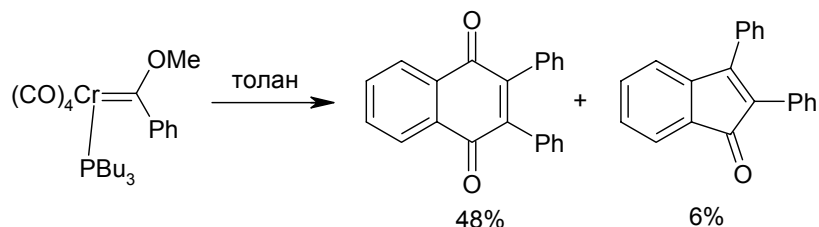
The reaction scheme illustrates the synthesis of various pyridine derivatives from nickelacyclopentadiene complexes. The starting materials are nickelacyclopentadiene complexes of the form $(\text{CO})_5\text{Ni}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{R}$ or $(\text{CO})_5\text{Ni}=\text{C}(\text{NR}')\text{R}$, which react with toluene (толан) to form nickelacyclopentadiene complexes with a phenyl group and a $(\text{CO})_5\text{Ni}$ group.

The nickelacyclopentadiene complexes can undergo several reactions:

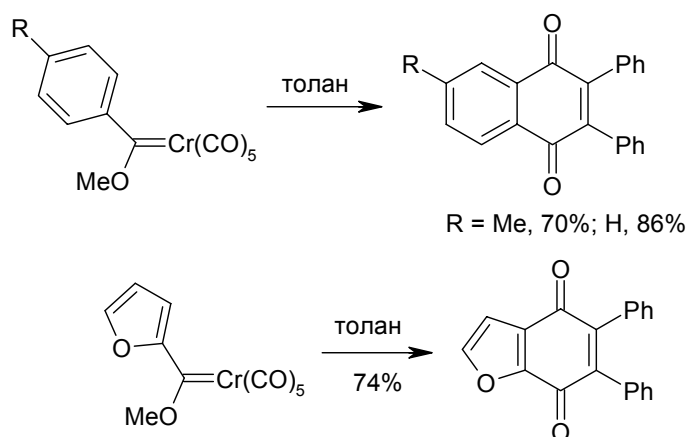
- Reaction with PhSH and Py:** The nickelacyclopentadiene complex reacts with 1. PhSH and 2. Py to yield a pyridine derivative (31% yield) and $(\text{PhS})_2 + \text{PhSMe}$.
- Reaction with CpH and Py:** The nickelacyclopentadiene complex reacts with 1. CpH and 2. Py to yield a pyridine derivative (31% yield).
- Reaction with $(\text{PhS})_2$:** The nickelacyclopentadiene complex reacts with $(\text{PhS})_2$ to yield a pyridine derivative (60% yield) and a $(\text{CH}_2)_5\text{SPh}$ derivative (15% yield).
- Reaction with $(\text{CH}_2)_5\text{SPh}$ and $\text{Cr}(\text{CO})_6$:** The nickelacyclopentadiene complex reacts with $(\text{CH}_2)_5\text{SPh}$ and $\text{Cr}(\text{CO})_6$ to yield a pyridine derivative (72% yield) and a $(\text{CH}_2)_5\text{SPh}$ derivative (61% yield).
- Reaction with $\text{Cr}(\text{CO})_6$ and Py/O_2 :** The nickelacyclopentadiene complex reacts with $\text{Cr}(\text{CO})_6$ and Py/O_2 to yield a pyridine derivative (72% yield) and a $(\text{CH}_2)_5\text{SPh}$ derivative (61% yield).
- Reaction with AcOH and Py :** The nickelacyclopentadiene complex reacts with 1. AcOH and 2. Py to yield a pyridine derivative (42% yield) and a $(\text{CH}_2)_5\text{OAc}$ derivative (12% yield).
- Reaction with Py and O_2 :** The nickelacyclopentadiene complex reacts with Py and O_2 to yield a pyridine derivative (36% yield) and a $(\text{CH}_2)_5\text{SPh}$ derivative (34% yield).

Хиноны

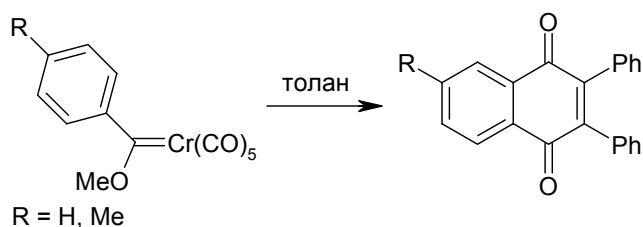
Значительное количество хинонов можно получить реакцией толана с арилметоксиметилен-карбонилхроматами. Толан в присутствии тетракарбонилхромата превращается в 2,3-дифенилнафтохинон¹²³ с выходом 48%, наряду с 2,3-дифенилинденоном (6%) при нагревании в дибутиловом эфире при 90°C в течение 3 ч с последующей обработкой церий(IV)аммонийнитратом.



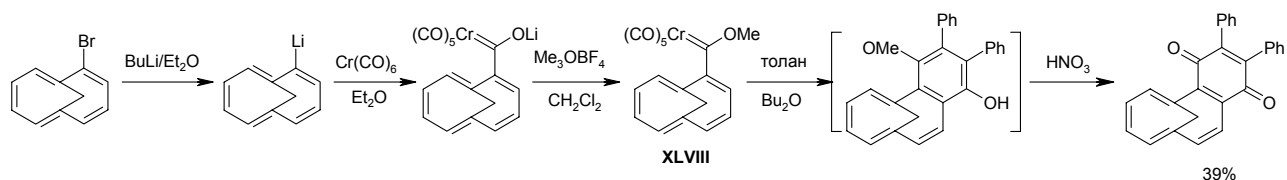
Пентакарбонилацилхроматы¹²⁴ в присутствии толана приводят к хинонам с высокими выходами при нагревании около 50°C в течение 2 - 3 ч в дибутиловом эфире с последующей обработкой церий(IV)аммонийнитратом и силикагелем.



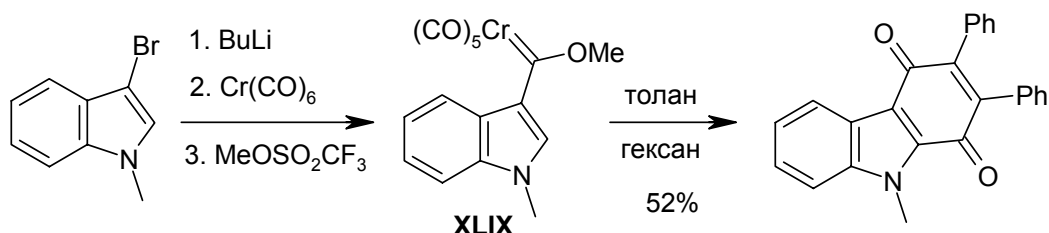
При модификации¹²⁵ условий реакции – облучении ультразвуком при комнатной температуре в течение 20 минут в растворе Bu_2O с обработкой церий(IV)аммонийнитратом выходы нафтохинонов снижаются до 65 - 69%.



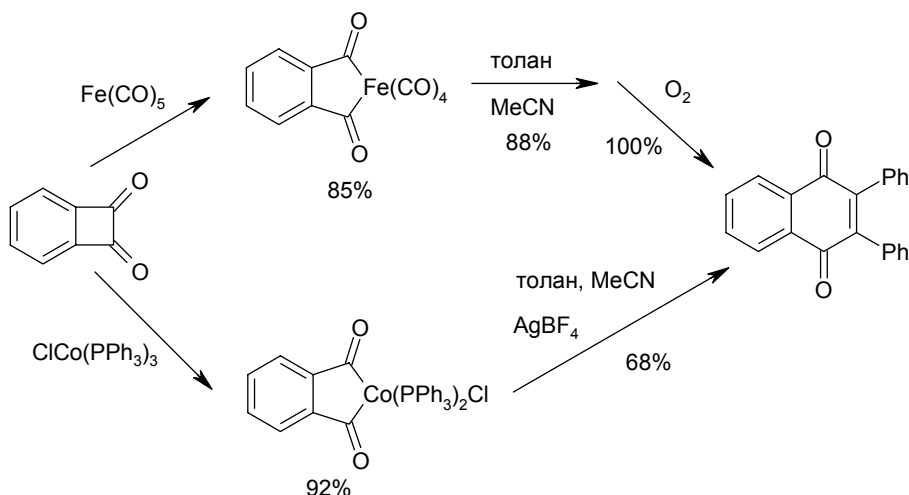
Необычный *n*-хинон был получен с выходом 39% реакцией толана при 45°C в течение 4 ч в дибутиловом эфире с пентакарбонилхроматом (XLVIII), полученным из 2-бром-1,6-метано[10]аннулена¹²⁶.



Из подобного комплекса (XLIX), содержащего индольное¹²⁷ кольцо хинон получают с выходом 52% при нагревании в гексановом растворе при 50°C в течение суток с последующей обработкой церийаммонийнитратом. При проведении реакции в полярном растворителе, например, ацетонитриле выходы снижаются. Исходный комплекс был получен последовательным действием на 3-броминдол бутиллития, гексакарбонила хрома и метилтрифлата.



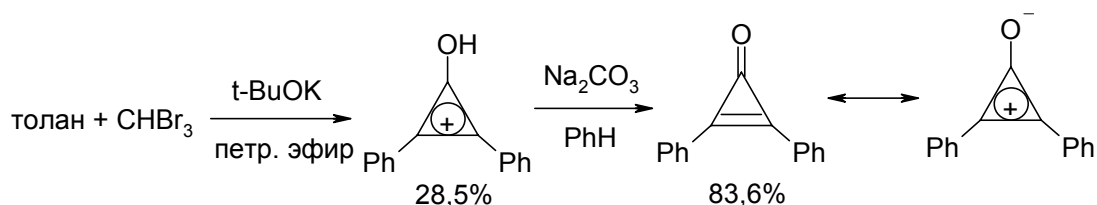
Хиноны также можно получать из циклических фталатов^{128,129} карбониллов металлов. Стерические затруднения уменьшают выход. Толан циклизуется с фталатом тетракарбонилжелеза в ацетонитриле в течение 6 ч при 100°C, а с кобальтовым комплексом циклизуется в присутствии тетрафторбората серебра AgBF_4 в ацетонитриле при 110°C в течение 20 - 40 ч. Во втором случае выход ниже, так как фталат бистрифенилфосфинкобальтхлорида лучше реагирует с сильно электроноизбыточными ацетиленами.



1.2.4. Реакции [n+2]-циклоприсоединения

Толан вступает во множество реакций [n+2]-циклоприсоединения, включая присоединение по аллильной связи, связям C=C, C=Y (Y = O, S), а также сборки по схемам [2+2+1] и [2+2+2].

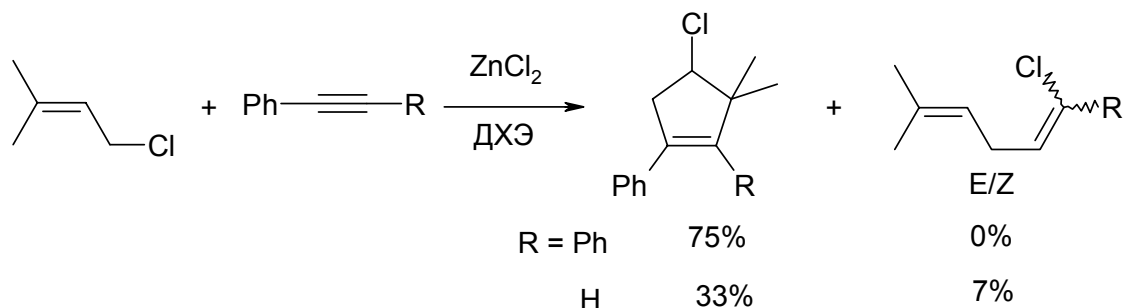
Примером [2+1]-циклоприсоединения является реакция толана с карбеном. Таким способом в две стадии синтезируют 1,2-дифенилциклопропенон¹³⁰: реакцией толана с бромформом в присутствии *трет*-бутилата калия в петролейном эфире получают соль циклопропенилия с выходом 28,5%, считая на бромформ, которая далее на холоду с карбонатом натрия в бензоле даёт циклопропенон с выходом 83,6%.



Структура дифенилциклопропенона может быть представлена двумя граничными формами. О значительном вкладе ароматической биполярной формы говорит высокий дипольный момент – 5,08 D в бензоле, а также тот факт, что отщепление монооксида углерода происходит только при нагревании до 130-140°C; поляризация карбонильной группы проявляется в её реакциях с нуклеофилами, которая идёт только с 2,4-динитрофенилгидразином, а с гидроксиламином, семикарбазидом и тиосемикарбазидом не протекает.

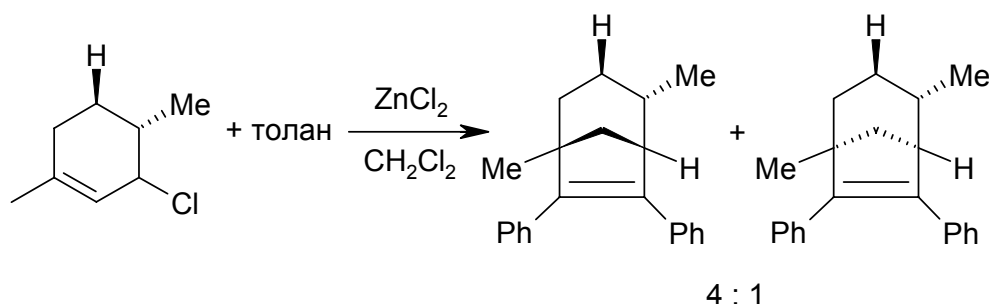
Аллилгалогениды и циклы, содержащие аллильный фрагмент, вступают с толаном в полярное [3⁺+2]-циклоприсоединение в присутствии кислот Льюиса.

γ,γ -Диметилаллилхлорид¹³¹ присоединяется к толану в присутствии хлорида цинка ZnCl₂ в дихлорэтано при 20°C, превращаясь в соответствующий циклопентен с выходом 75%. В отличие от фенилацетилена, примесь пента-1,4-диенов здесь не образуется.

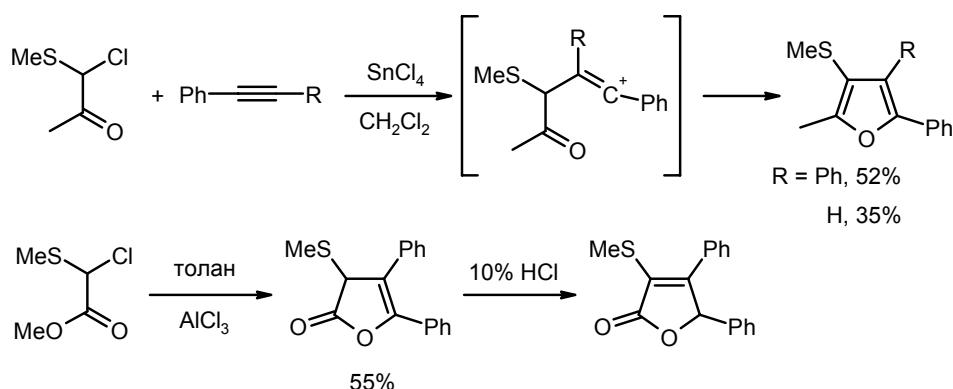


3,6-Диметил-1-хлорциклогекс-2-ен¹³², содержащий аллильный фрагмент, реагирует с толаном в присутствии двух эквивалентов хлорида цинка ZnCl₂ в хлористом метиле при

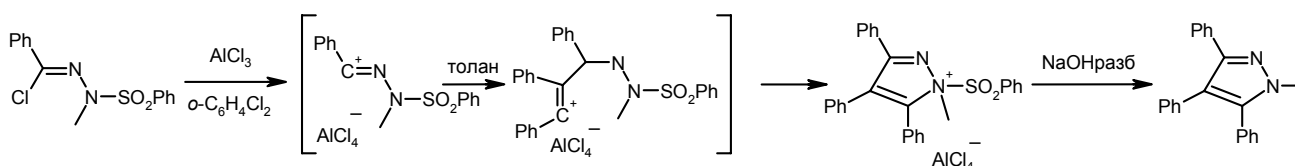
-30 ÷ -20°C в течение 1 - 3 ч с образованием смеси *экзо*- и *эндо*-продуктов в соотношении 4:1 с общим выходом 38%.



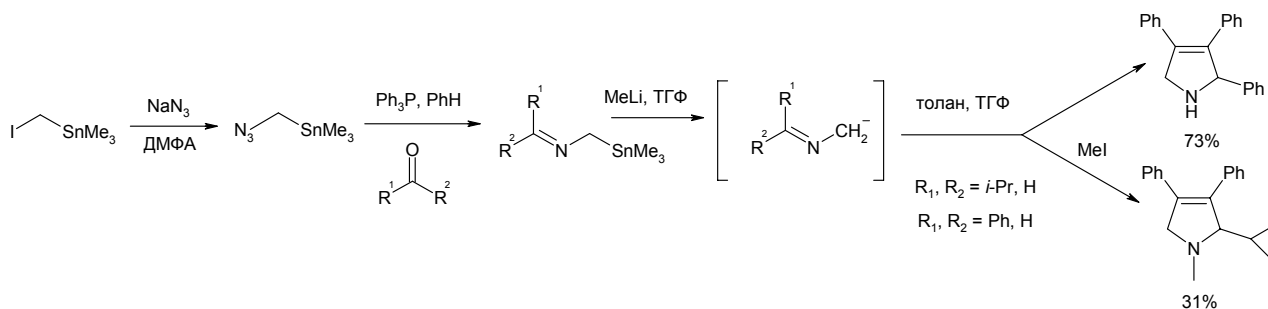
Присоединение ацетиленов к оксоаллильному катиону, полученному из α -ацил- α -хлорсульфидов¹³³ в присутствии кислот Льюиса является примером гетеро-[3⁺+2]-полярного присоединения. Например, α -(метилтио)- α -хлорацетон присоединяется к толану (CH₂Cl₂, 0°C, 3 ч) с образованием 2-метил-3-(метилтио)-3,4-дифенилфурана с выходом 52%. Аналогичная реакция с метил- α -хлор- α -(метилтио)ацетатом идёт в присутствии хлористого алюминия с образованием 3*H*-фуран-2-она с выходом 55%, который при обработке 10% соляной кислотой превращается в 5*H*-фуран-2-он.



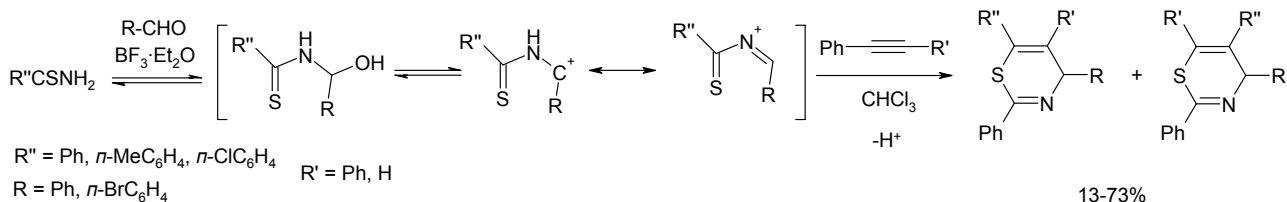
Реакция дифенилацетилена с *N*-фенилбензогидразоноилхлоридом¹³⁴ при 115-125°C в *o*-дихлорбензоле в течение 30 мин в присутствии хлористого алюминия или тетрахлорида титана протекает через образование промежуточного нитрилий-иона с 26% выходом соответствующего пиразола. С фенилацетиленом реакция протекает с выходом 14 - 16%. Низкий выход продуктов связан или с низкой стабильностью нитрилиевых ионов или с низкой нуклеофильностью ацетиленов.



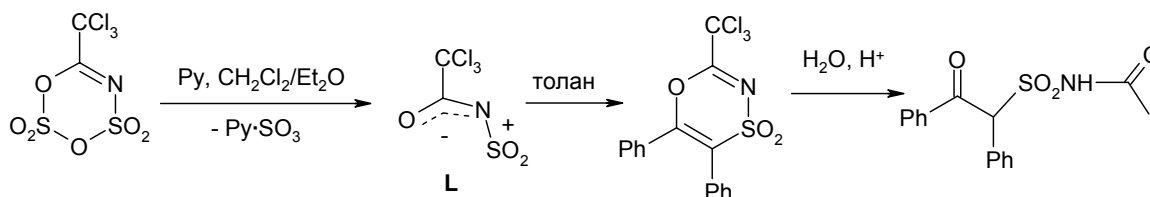
Толан присоединяется с образованием пирролинов по $[\pi 4s + \pi 2s]$ -типу при -78°C к азааллильному¹³⁵ аниону, генерируемому обработкой метиллитием триметилстаннилметиленимина, получаемому в две стадии из триметилстаннилметилениодида.



Представляет интерес способ получения 4*H*-1,3-тиазинов¹³⁶ полярным 1,4-циклоприсоединением к ацетиленам тиоамидоалкильных ионов, получаемых *in situ* из альдегидов и тиоамидов в присутствии эфирата трёхфтористого бора. Во всех случаях, кроме толана, образуется смесь двух продуктов в соотношении близком 1:1 с общими выходами от 13% до 73%. Реакция проводится прибавлением эфирата трёхфтористого бора к смеси остальных реагентов в CHCl_3 при $0-5^\circ\text{C}$, с последующей выдержкой реакционной смеси при 15°C в течение 16 ч. Для толана, в отличие от других случаев, прибавление эфирата трёхфтористого бора осуществляется при 15°C и выход 2,4,5,6-тетрафенил-4*H*-1,3-тиазина составляет 73%.

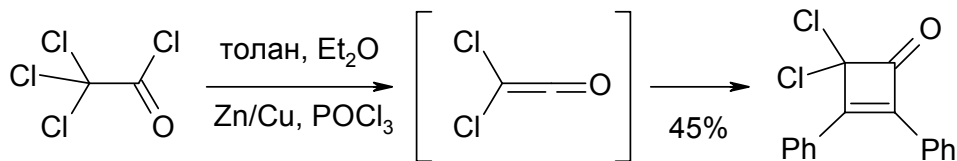


Реакцией толана (-10°C , 4 ч) с 1,4-диполем (L), полученным действием основания на 1,3,2,4,5-диоксидитиазин-2,2,4,4-тетраоксид при -80°C , синтезируют 1,4,3-оксатиазин-4,4-диоксид¹³⁷. Последний нестабилен, и при обработке водой в присутствии каталитического количества серной кислоты гидролизуется с раскрытием цикла в сульфамид.



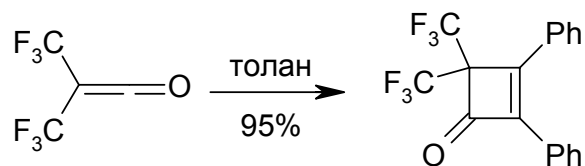
Кетены присоединяются к ацетиленам с образованием циклобутенонов. Например, 4,4-дихлор-2,3-дифенилциклобут-2-ен-1-он¹³⁸ синтезируют при кипячении в диэтиловом эфире в течение 4 - 14 ч из дифенилацетилена и дихлоркетена, получаемого *in situ* из

трихлорацетилхлорида действием цинк-медной пары в присутствии POCl_3 , с выходом 45%, тогда как с более реакционноспособным фенилацетиленом выход составляет 75%.

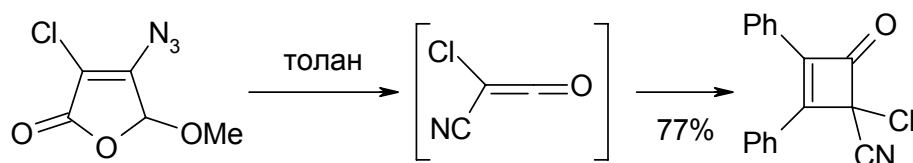


Наилучшим дегалогенирующим агентом является цинк-медная пара в присутствии POCl_3 , тогда как обычный реагент – триэтиламин¹³⁹ даёт менее удовлетворительные результаты, так как его четвертичная соль катализирует разложение образующегося кетена. Роль оксохлорида фосфора заключается в связывании в комплекс образующегося хлорида цинка, в результате чего уменьшается количество продуктов осмоления.

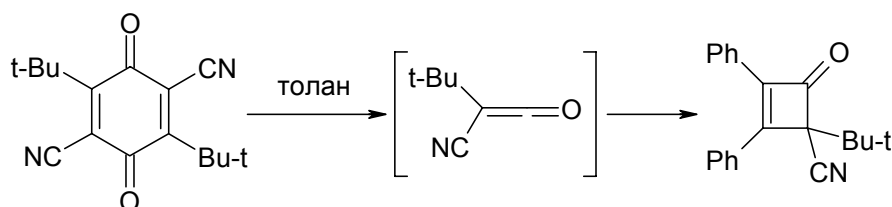
Толан присоединяется к двукратному избытку бис(трифторметил)кетена¹⁴⁰ при нагревании в течение 8 ч при 200°C в трубке Кариуса, превращаясь в 4,4-ди(трифторметил)-2,3-дифенилциклобутен-1-он с выходом 95%, тогда как при нагревании в течение 2 ч при 100°C возвращается исходный ацетилен. Аналогичная реакция с фенилацетиленом проводится на паровой бане в течение 60 ч с выходом соответствующего циклобутена в 79%.



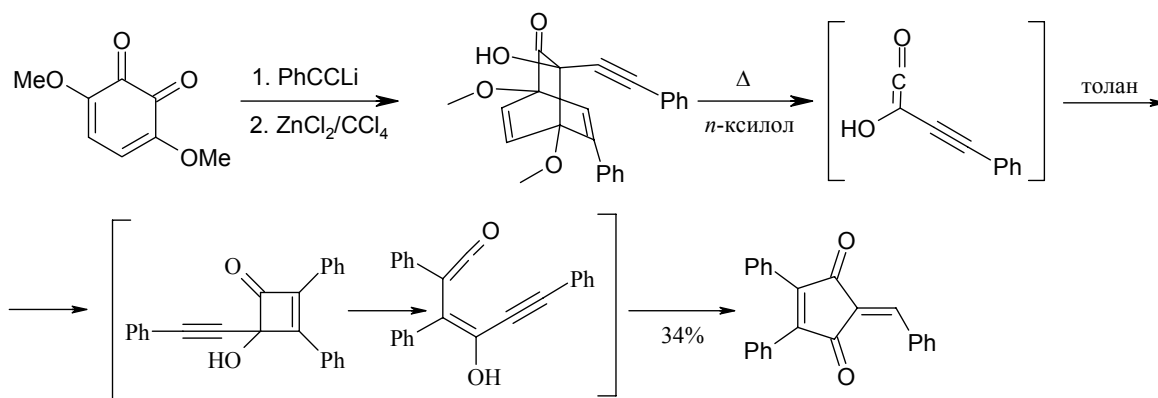
4-Азидо-5-метокси-3-хлор-5H-фуран-2-он при нагревании (103°C, 1.75 ч) в присутствии 1.87-кратного избытка толана в толуольном растворе превращается в хлорцианокетен¹⁴¹ – исключительно реакционноспособное соединение, присоединяющееся к ацетилену с выходом 77%.



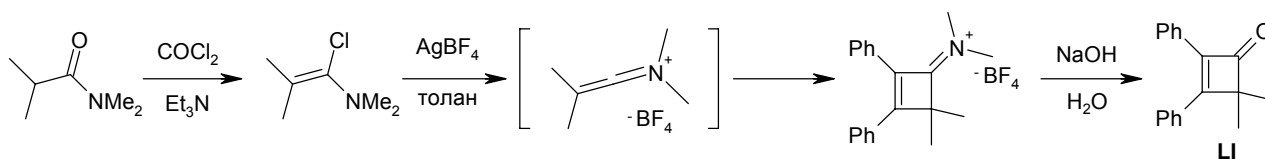
Аналогичным образом получают ряд циклобутенонов с выходами 40 - 80% при кипячении 2,5-дициано-3,6-ди-трет-бутил-1,4-бензохинона¹⁴², дающего *in situ* два моля трет-бутилцианокетена, в бензольных растворах толана, фенилацетилена и трет-бутилфенилацетилена.



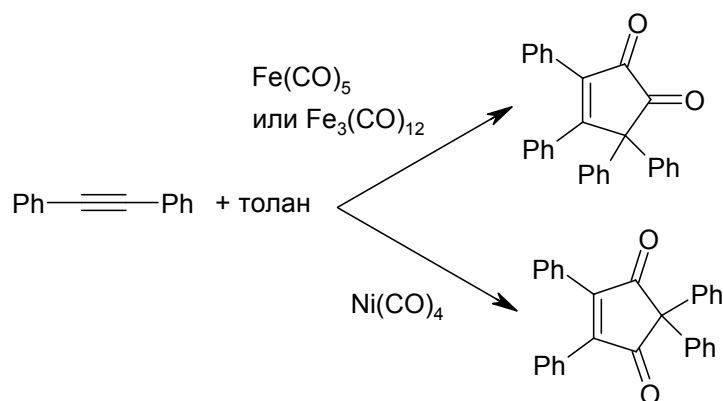
Необычна реакция гидрокси(фенилэтинил)кетена (получают нагреванием в *n*-ксилоле при 138°C бициклического ацилоина), претерпевающего в присутствии толана [2+2] циклоприсоединение с последующим электроциклическим раскрытием образующегося циклобутенового кольца, что приводит к сопряженному кетену, перегруппировывающемуся в 2-бензилиден-4,5-дифенилциклопент-4-ен-1,3-дион¹⁴³ с выходом 34%.



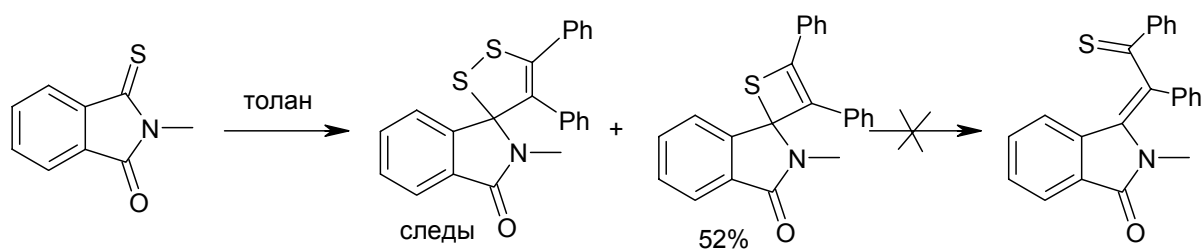
Интересна реакция 1-хлор-2-метилпропенилдиметиламина¹⁴⁴ с толаном в присутствии тетрафторобората серебра, приводящая после обработки реакционной смеси щелочью к продукту (LI) с выходом 90%. Исходный реагент легко получается действием оксалилхлорида на диметиламид изомасляной кислоты в присутствии триэтиламина.



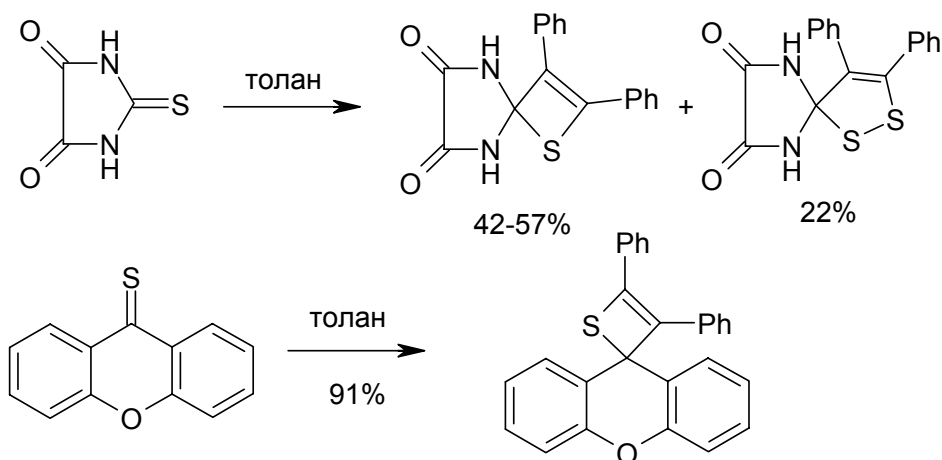
Кетены в присутствии карбонил металлов с ацетиленами образуют продукты “внедрения” монооксида углерода в циклобутеноны. Например, в присутствии карбонил железа и тетракарбонила никеля толан образует с дифенилкетеном¹⁴⁵ соответственно 3,4,5,5-тетрафенилциклопент-3-ен-1,2-дион и 2,2,4,5-тетрафенилциклопент-4-ен-1,3-дион.



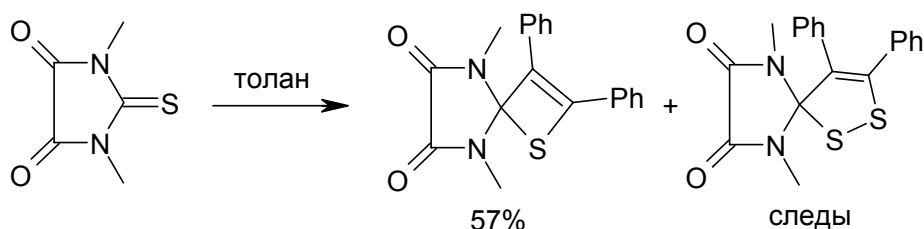
Большинство примеров присоединения толана по C=S связи связано с реакциями по тиаамидному фрагменту в условиях облучения светом с длиной волны, лежащей в коротковолновой области видимого света и ближнем ультрафиолете. Толан присоединяется к C=S связи тиафталимида¹⁴⁶ при облучении 125 ваттной ртутной лампой среднего давления в растворе бензола с выходом 52%. Образующийся продукт стабилен и не претерпевает раскрытия тиетового кольца.



В последующем¹⁴⁷ авторами был расширен круг соединений, содержащих C=S связь. Выход вышеназванного соединения был повышен с 52% до 71% при облучении в течение 22 ч. N-Метилдитиосукцинимид, содержащий две C=S связи в реакцию не вступает. 2-Тиаоксоимидазолидин-4,5-дион с толаном образует два продукта присоединения, а ксантен-9-тион – только один с выходом 91%.

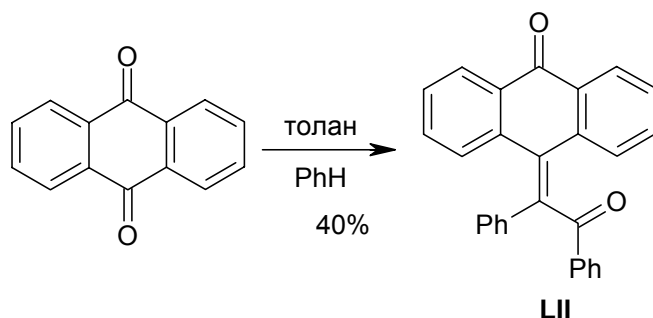


N,N'-Диметил-2-тиоксоимидазолидин-4,5-дион¹⁴⁸ присоединяется к дифенилацетилену в растворе бензола при облучении синим светом ($\lambda = 400 \text{ нм}$) в течение 13 дней.



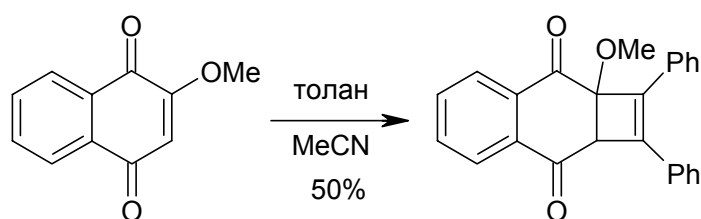
Попытки получения оксетенового кольца присоединением толана к C=O связи подобно присоединению толана по C=S связи не увенчались успехом, так как получающийся оксетен мгновенно перегруппировывается в этилиденное производное.

Например, антрахинон¹⁴⁹ при облучении в бензоле в присутствии толана 150 ваттной вольфрамовой лампой в течение 20 ч при 20 - 25°C превращается с выходом 40% в (LII).

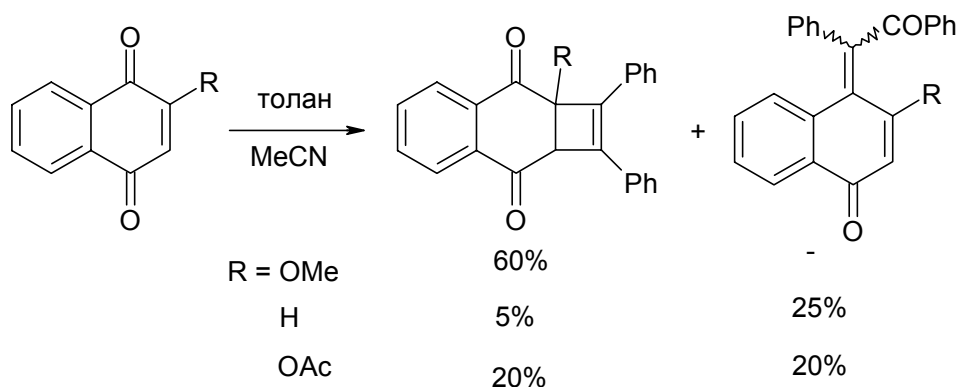


Так же ведёт себя *n*-хинон^{150,151} при облучении ртутными лампами, образуя этилиденное производное с выходами 40% и 60%, полученными двумя группами исследователей. Продуктов присоединения по C=C связи не обнаружено.

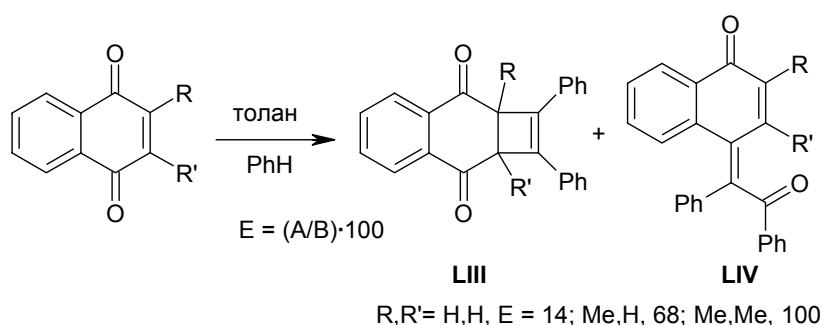
Однако метоксизамещенный *n*-нафтохинон¹⁵² ведёт себя совершенно иным образом, присоединяя молекулу толана по C=C связи с выходом 50% при УФ облучении ($\lambda = 360$ нм) в растворе ацетонитрила при 15°C в течение 2 ч.



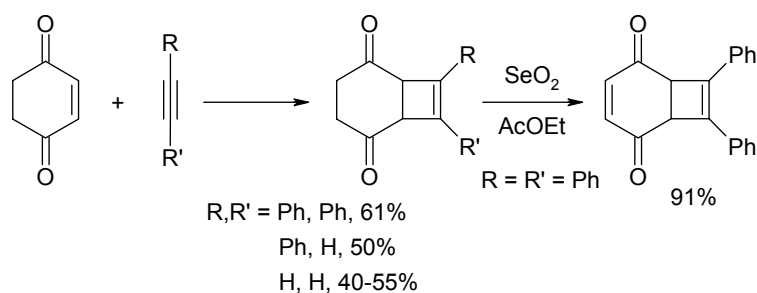
Позднее авторы расширили набор 2-замещённых *n*-нафтохинонов¹⁵³, присоединяющихся к толану в растворе ацетонитрила при облучении УФ облучении ($\lambda = 360$ нм), что приводит к нормальному продукту [2+2]-циклоприсоединения и перегруппированному продукту присоединения по C=O связи. Например, метокси- и ацетоксизамещенные и незамещенный нафтохиноны присоединяются к толану за 2.5, 31 и 9 ч соответственно.



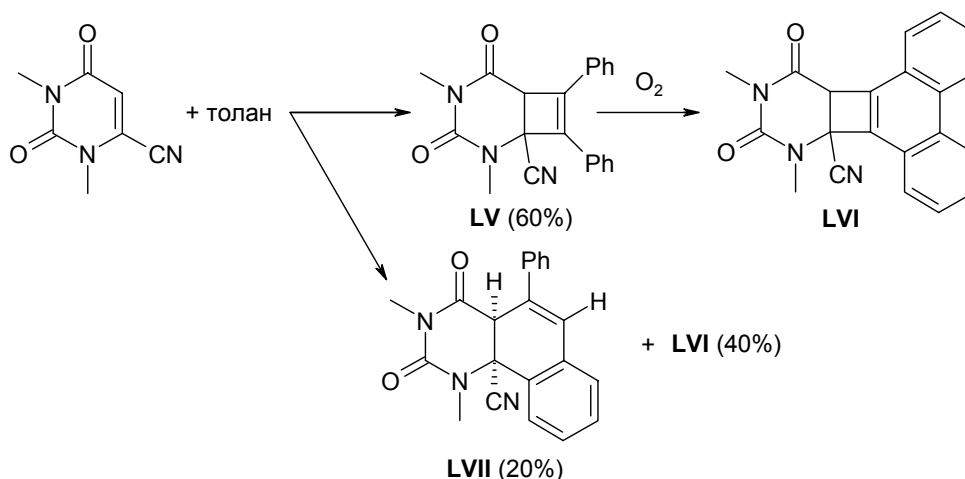
Нафтохиноны¹⁵⁴ реагируют с толаном при облучении светом с $\lambda \geq 405$ нм в растворе бензола с образованием продуктов (LIII) и (LIV), соотношение которых отражает величина E , увеличивающаяся по мере увеличения числа метильных групп исходного хинона.



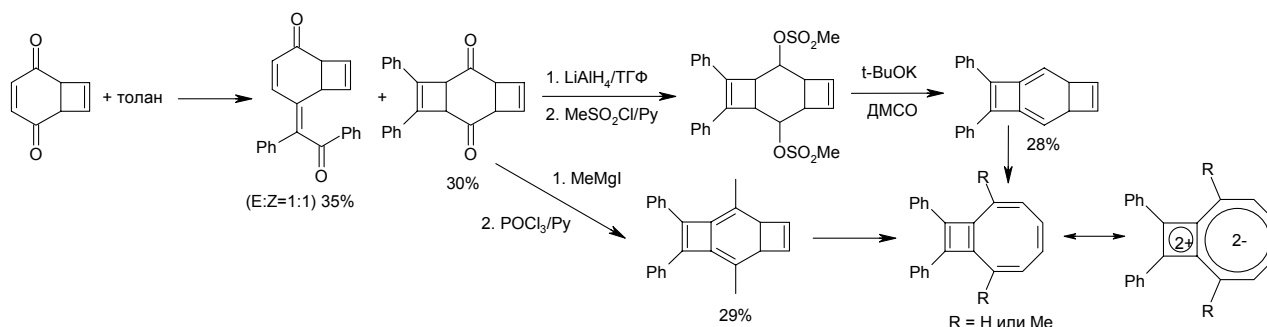
Циклогекс-2-ен-1,4-дион¹⁵⁵ присоединяется к толану при облучении в течение 2-5 ч в растворе хлористого метилена с 61% выходом бициклического продукта, тогда как ацетилен и фенилацетилен реагируют с выходами 40 - 55% и 50% соответственно. Далее полученные продукты дегидрируют диоксидом селена в кипящем этилацетате.



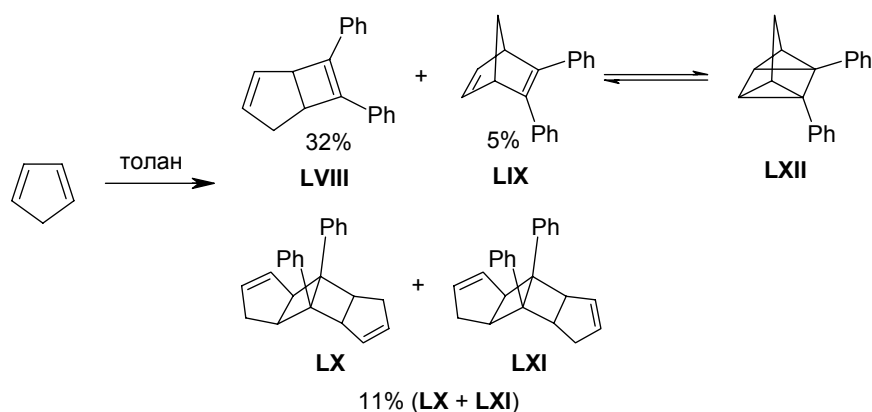
В случае 1,3-диметил-6-цианουрацила¹⁵⁶ при облучении ртутной лампой высокого давления в атмосфере азота, свободного от кислорода, образуется бицикл (LV) с выходом 60%. Если кислород присутствует, то образующийся аддукт LV немедленно превращается в соединение (LVI) за счёт соединения 2,2'-углеродных атомов двух бензольных колец толана. При облучении реагентов лампой со светом с $\lambda = 254$ нм образуется смесь веществ (LVI) и (LVII) с выходами 40% и 20% соответственно.



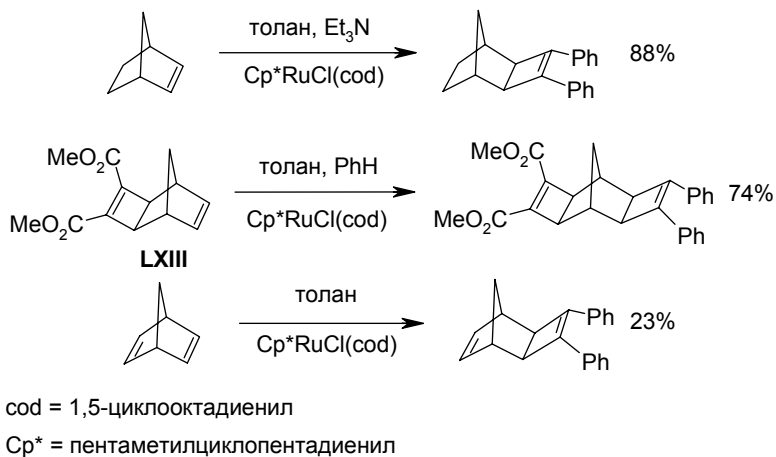
Бицикло[4.2.0]окта-3,7-диен-2,5-дион¹⁵⁷ присоединяется к дифенилацетилену при облучении с образованием смеси ожидаемого продукта и двух изомеров (E/Z). Оба полученных из целевого продукта трициклодекатетраена при нагревании в бензоле при 100°C превращаются в производное бициклодекапентаена, обладающее ароматическими свойствами, что подтверждает его термическую стабильность.



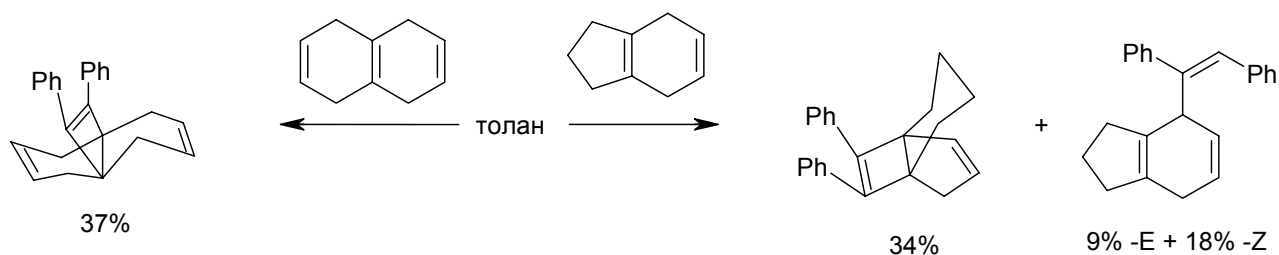
При облучении толана в растворе цикlopentadiена¹⁵⁸ при -30°C образуются соединения (LVIII), (LIX), (LX) и (LXI). При облучении соединение (LIX) (продукт присоединения по Дильсу-Альдеру) претерпевает обратимое превращение в (LXII). Вещества (LX) и (LXI) образуются с общим выходом 11% присоединением ещё одной молекулы цикlopentadiена к соединению (LVIII). Их облучение при -190°C приводит к обратной реакции с образованием (LVIII).



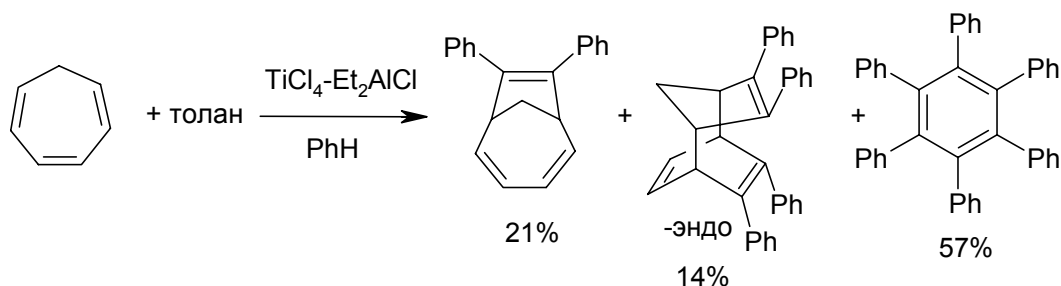
Толан также присоединяется к норборнену¹⁵⁹ с выходом 88% в присутствии рутениевого катализатора в растворе триэтиламина при 80°C в течение 15 ч. Производное норборнена (LXIII), получаемое из норборнадиена и метилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты, реагирует с толаном в бензольном растворе при 80°C в течение 80 ч с выходом 74%. Норборнадиен присоединяется к толану за 120 ч без растворителя с выходом 23%.



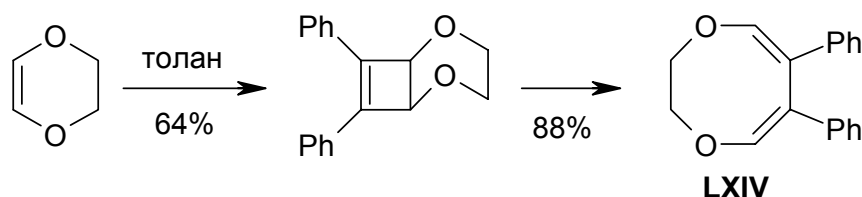
Реакция толана с 1,2,3,6-тетрагидроинденом¹⁶⁰ при облучении ртутной лампой низкого давления со светом с длиной волны 253.7 нм при 35°C приводит в первом случае к нормальному продукту и продуктам внедрения по C-H связи. В случае 1,4,5,8-тетрагидронафталина происходит присоединение по наиболее реакционноспособной двойной связи.



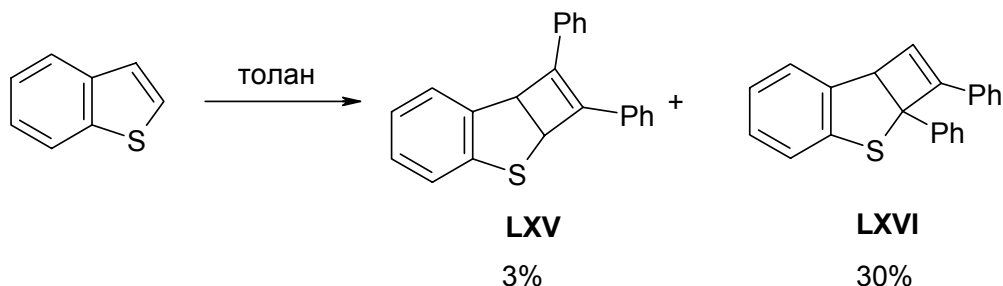
Циклогептатриен¹⁶¹ взаимодействует с дифенилацетиленом в присутствии катализатора Циглера-Натта в растворе бензола с образованием смеси трёх соединений, главным из которых является продукт тримеризации ацетилена – гексафенилбензол. Два других продукта получены [6+2]-циклоприсоединением одной молекулы ацетилена и последующим присоединением второй молекулы толана по Дильсу-Альдеру с образованием только *эндо*-аддукта.



Известна реакция с 2,3-дигидро-1,4-диоксином¹⁶², приводящая к продукту [2+2]-циклоприсоединения с выходом 64%, который при дальнейшем облучении претерпевает рециклизацию в соединение (LXIV).



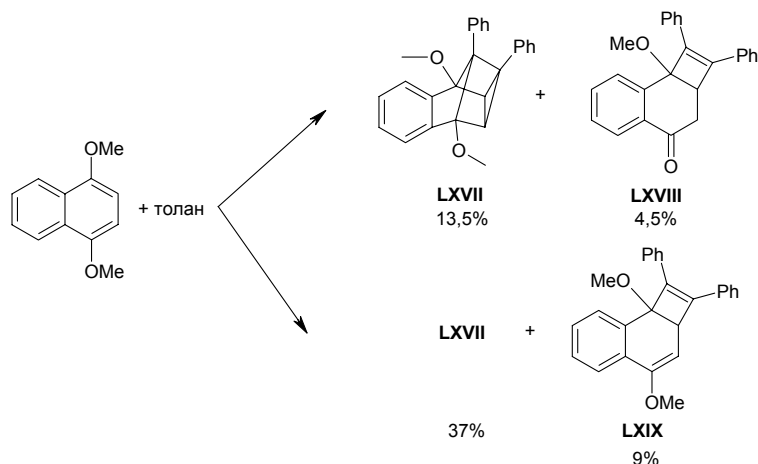
При облучении избытка дегазированного бензо[*b*]тиофена¹⁶³ в присутствии дифенилацетилена в бензольном растворе 250 ваттной ртутной лампой Nanovia среднего давления при 35-40°C в течение 50 ч образуется смесь двух продуктов в соотношении 1 к 10. Первый продукт (LXV) термически стабильнее второго (LXVI), а при облучении быстро и нацело превращается в (LXVI).



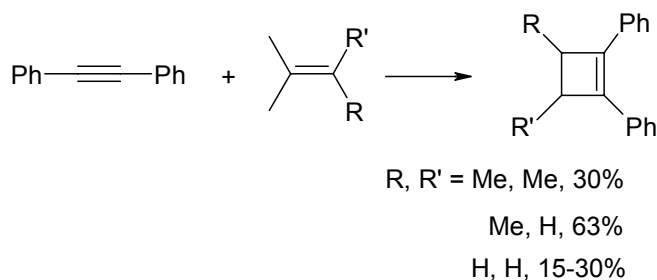
Другими авторами были использованы условия сильного разбавления – порядка 10^{-4} моль/л, в которых бензотиофен¹⁶⁴ присоединяют к толану в растворе дегазированного бензола (при наличии кислорода выход падает до 1%) при облучении 450 ваттной ртутной лампой Nanovia с образованием изомеров (LXV) и (LXVI) с выходами 5% и 2.5% соответственно. При увеличении концентраций реагентов выходы продуктов падают.

Интересна реакция 1,4-диметоксинафталина¹⁶⁵ с толаном в растворе циклогексана, приводящая к необычным продуктам. При облучении реакционной смеси 200 ваттной ртутной лампой высокого давления в течение 5 дней образуются соединения (LXVII) и (LXVIII) с выходами 13.5% и 4.5% соответственно наряду с возвратом толана в 76%. При облучении 125 ваттной ртутной лампой высокого давления образуются соединения (LXVII) и (LXIX) с выходами 37% и 9% соответственно и возвращается 28% толана и 26%

нафталина. Соединение (LXVII) при нагревании в течение 10 минут при 150°C количественно превращается в (LXIX), которое в растворе ледяной уксусной кислоты за 6 дней при комнатной температуре количественно образует соединение (LXVIII).

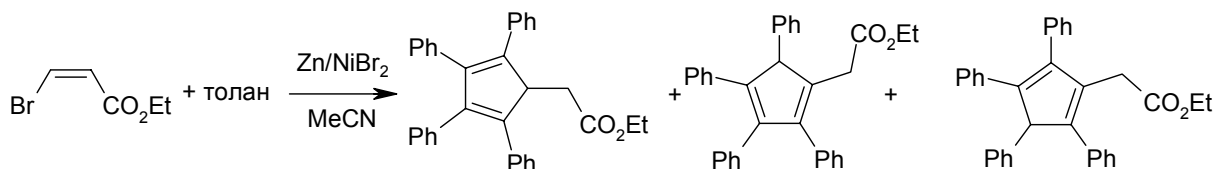


Толан фотохимически присоединяется к тетраметилэтилену¹⁶⁶, давая циклобутен с выходом 30%, при облучении ($\lambda = 300$ нм) в Rayonet реакторе в течение 13 ч. С триметилэтиленом¹⁶⁷ и 1,1-диметилэтиленом при облучении с $\lambda = 254$ нм толан реагирует с 63% (72 ч) и 15-30% (36 ч) выходами соответственно.



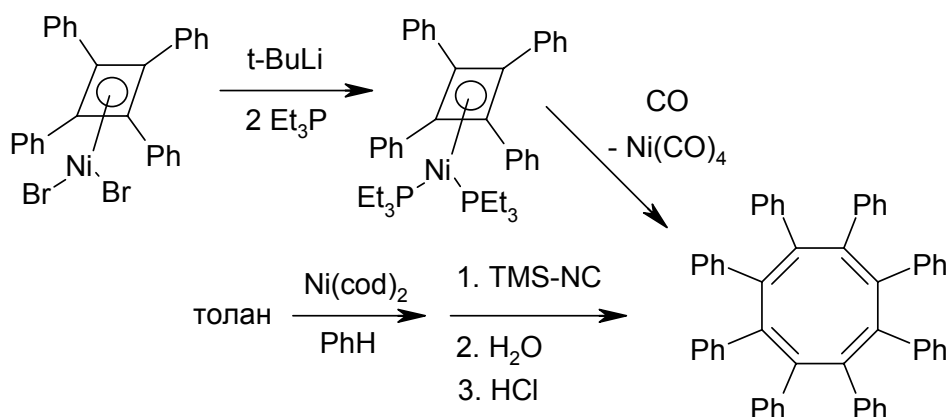
Дифенилацетилен вступает в ряд реакций циклоприсоединения [2 + 2 + 1]- и [1 + 2 + 1]-типов в присутствии никелевых катализаторов.

Реакцией [2 + 2 + 1]-циклоприсоединения получают смесь циклопентадиенов¹⁶⁸ в соотношении 1: 1: 1 с общим выходом 44% из двух эквивалентов толана и этил 2-бромакрилата в присутствии цинка и каталитического количества бромида никеля при нагревании при 50°C в ацетонитриле в течение 24 ч.

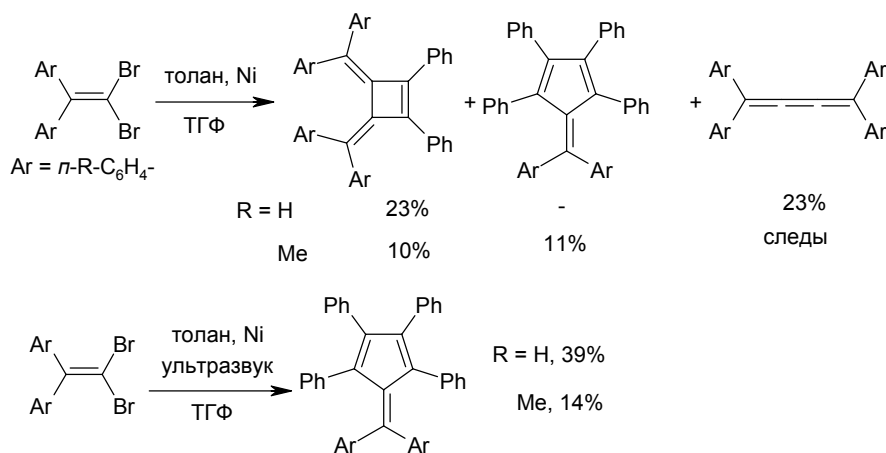


Как известно, ацетилен в присутствии таких катализаторов, как цианид никеля $\text{Ni}(\text{CN})_2$ или бистрифенилфосфинникельдикарбонила $(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2\text{Ni}$ не претерпевает реакций три- и тетрамеризации. В отличие от него толан в присутствии $\text{Ni}(\text{cod})_2$ с последующей обработкой

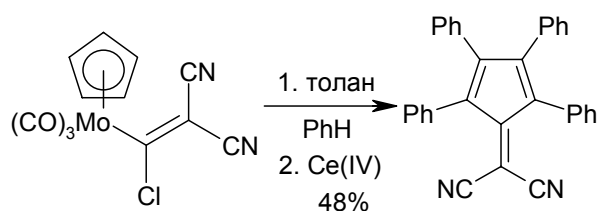
триметилсилилизотиоцианатом превращается в октафенилциклооктатетраен¹⁶⁹. Его также можно получить в две стадии из комплекса димера толана с бромидом никеля NiBr_2 .



Фульвены и циклобутены, наряду с кумулированными триенами, образуются при реакции толанов с 1,1-диарил-2,2-дибромэтиленом¹⁷⁰ в присутствии активного никеля. Активный никель получают восстановлением NiI_2 металлическим литием в ТГФ в присутствии нафталина, играющего роль переносчика электронов. Если проводить реакцию в тех же условиях при облучении ультразвуком при 40-50°C в течение 5 ч, то образуются только фульвены.

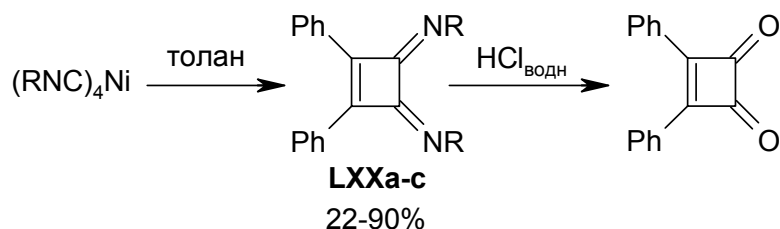


Молибденовый комплекс, содержащий дицианоэтиленовый фрагмент¹⁷¹, присоединяет его к толану при кипячении в бензоле в течение 2 ч с образованием фульвена с выходом 16%. Если полученную реакционную смесь обработать этанольным раствором церий (IV) аммонийнитрата, то выход повышается до 48%.

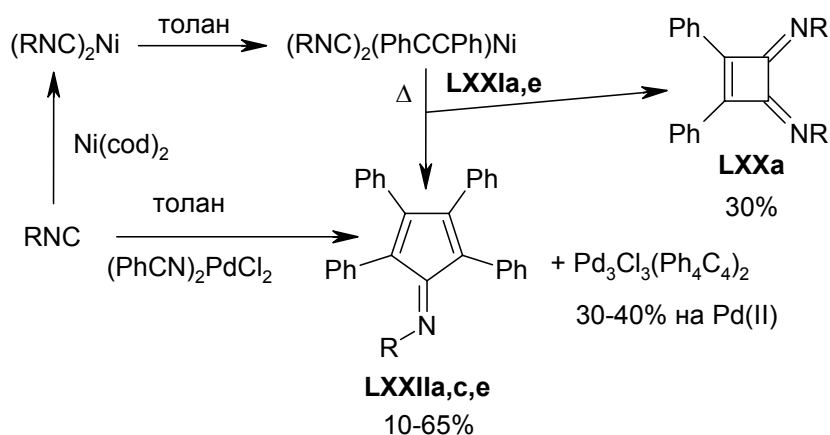


Изоцианаты никеля реагируют с толаном с образованием циклобутенов и циклопентадиенов. Например, тетраизоцианаты никеля¹⁷², содержащие 4-бром-2,6-

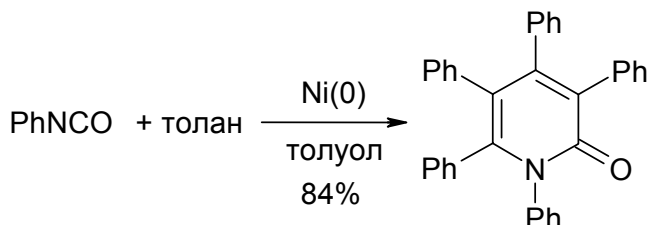
диметилфенильную (**a**), фенильную (**b**) и *n*-метоксифенильную (**c**) группы, при кипячении в толуоле в течение часа присоединяют толан с выходами 30%, 90% и 22% соответственно. С изоцианатами никеля, содержащими трет-бутильную (**d**) и 2,6-диметилфенильную (**e**) группы, реакция не идёт.



Реакция толана с диизоцианатами никеля идёт несколько иначе: образуются аддукты (LXXIa) и (LXXIe), нагревание которых при 80-100°C в толуоле приводит к (LXXa) с выходом 30% и (LXXIIe) с выходом 65% с небольшим количеством (LXXIIa). В присутствии $(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2$ толан с изоцианатами превращается в иминиевые производные (LXXII) **a**, **c** и **e** с выходами 21%, 10% и 14% соответственно наряду с $\text{Pd}_3\text{Cl}_3(\text{Ph}_4\text{C}_4)_2$.



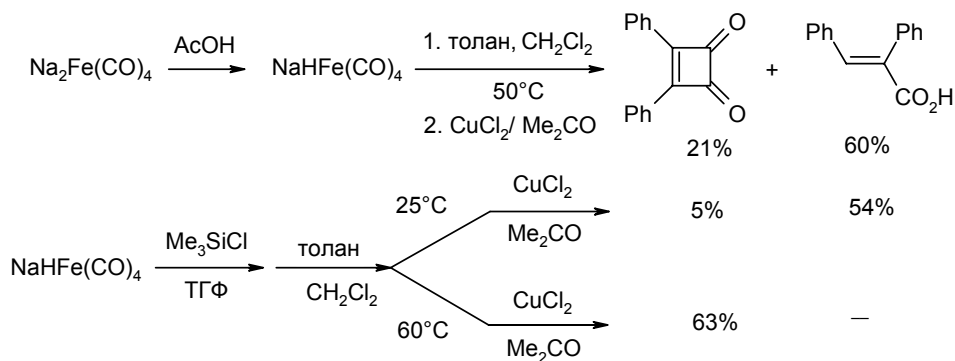
1,3,4,5,6-Пентафенилпиридин-2-он¹⁷³ получают реакцией [2+2+2] циклоприсоединения с выходом 84% из двух эквивалентов толана и эквивалента фенилизотиоцианата в присутствии комплекса трициклогексилфосфина с ди(1,5-циклооктадиенил)никелем при комнатной температуре в течение суток.



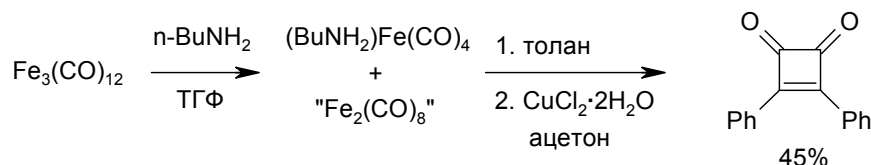
1.2.5. Прочие реакции

Образование 3,4-дифенилциклобут-3-ен-1,2-диона¹⁷⁴ из толана и $\text{NaHFe}(\text{CO})_4$ изучалось в различных условиях. Например, перемешивание смеси реагентов в хлористом метиле

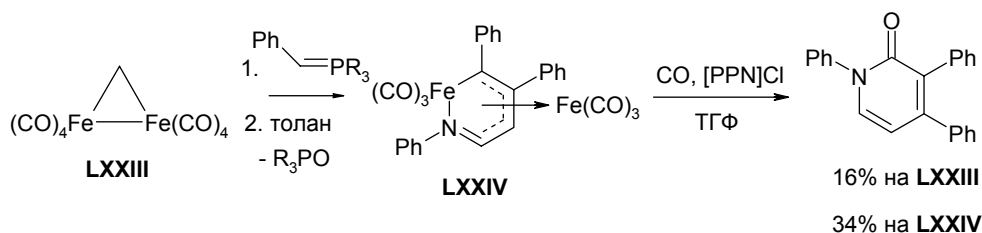
при 50°C в течение 8 ч с последующей обработкой полученного комплекса дихлоридом меди в ацетоне приводит к α -фенилкоричной кислоте (61%) наряду с 3,4-дифенилциклобут-3-ен-1,2-дионом (21%). Реакция толана с комплексом железа обработанного триметилсилилхлоридом, при 25°C приводит к циклобутендиону с выходом лишь 5%. При повышении температуры реакции до 60°C выход циклобутендиона достигает 63%.



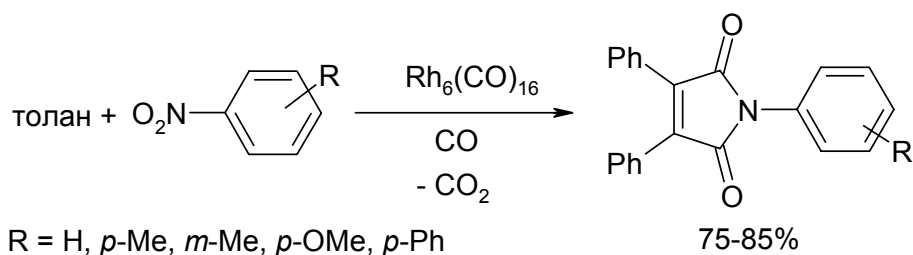
Другой способ синтеза 3,4-дифенилциклобут-3-ен-1,2-диона¹⁷⁵ (выход 45%) использует комплекс, генерируемый из амина и додекакарбонилтрижелеза $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, в реакции с толаном, с последующим разложением образующегося аддукта действием дихлорида меди. В случае фенилацетилена выход составляет 41%.



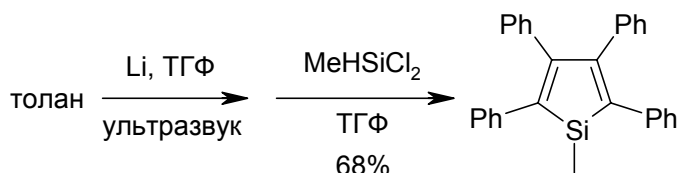
Ещё один представитель пиридиновых - 1,3,4-трифенилпиридин-2-он¹⁷⁶ получают при давлении монооксида углерода 41 атм и температуре 160°C из комплекса (LXXIV), образуемого из реагента Виттига и комплекса железа (LXXIII).



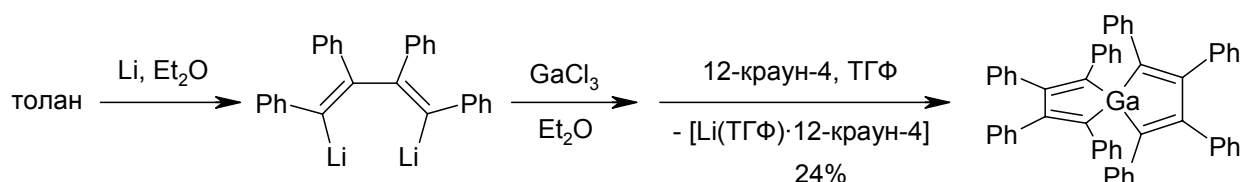
Для синтеза N-замещенных 3,4-дифенилсукцинимидов¹⁷⁷ (выходы 75-85%, только для *m*-метокси- производного выход 50%) действием замещенных нитробензолов на толан в присутствии гексадекакарбонилгексародия необходимы жёсткие условия — давление монооксида углерода в 150 атмосфер при 165-170°C.



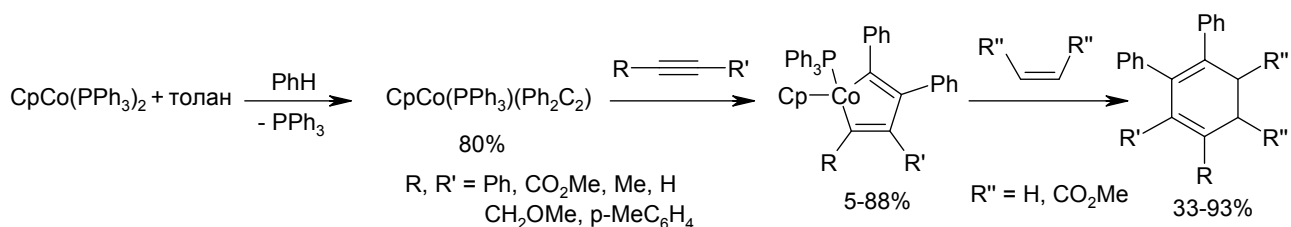
Дифенилацетилен при обработке литием при комнатной температуре в ТГФ в присутствии ультразвука, с последующей обработкой метилсиландихлоридом при -78°C , превращается в 1-метил-2,3,4,5-тетрафенил-1*H*-силол¹⁷⁸ с выходом 68%.



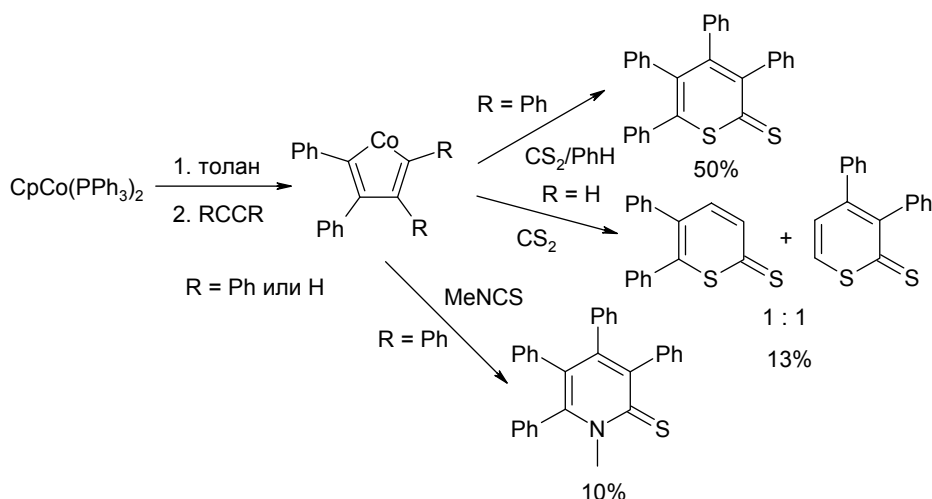
Интересный металлоцикл¹⁷⁹ получают с выходом 24% из толана и GaCl_3 , состоящий из двух спиросочленённых колец.



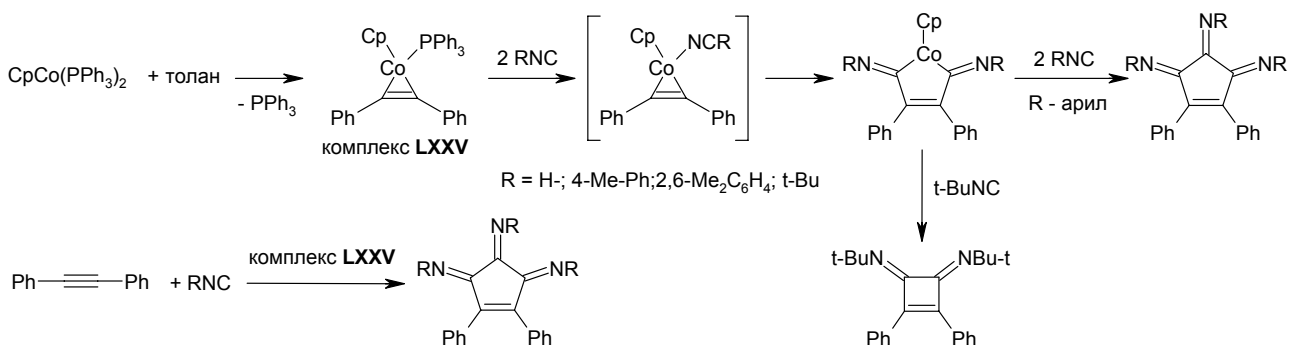
Кобальтциклопентадиеновые¹⁸⁰ комплексы можно синтезировать из циклопентадиенилбистрифенилфосфинкобальта $\text{CpCo}(\text{PPh}_3)_2$, толана и ряда ацетиленов, содержащих фенильную, метильную, карбометоксильную, метоксиметиленовую и водородную группы, с выходами от 27 до 88%. Исключение составляет метилфенилэтинилкарбоксилат, для него выход всего 5%. Наилучший выход для толана – 88%. Из-за стабильности этих комплексов их растворы можно держать на воздухе. Некоторые из этих комплексов были использованы в реакции с метакрилатом, что привело к циклогексадиенам с выходами от 33 до 93%.



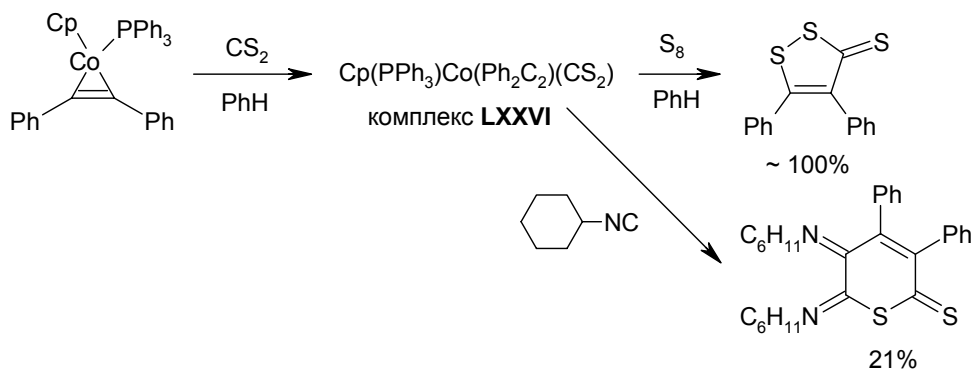
Кобальтциклопентадиеновые комплексы реагируют с сероуглеродом¹⁸¹ и метилизотиоцианатом с образованием тиопиран-2-тионов и пиридин-2-тионов.



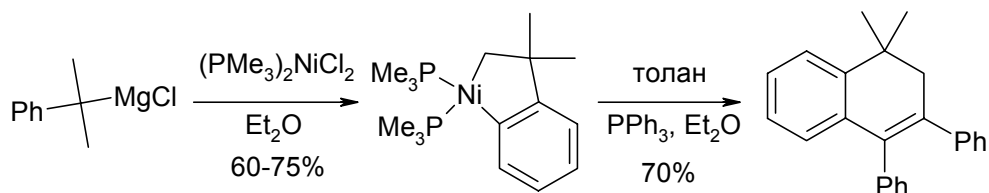
Циклопентадиенилбистрифенилфосфинкобальт с толаном образует комплекс (LXXV), реагирующий с ароматическими изонитрилами¹⁸² (3-4-кратный избыток), что приводит к циклопентенам и к циклобутену, в случае *трет*-бутилизонитрила. Если проводить реакцию толана с изонитрилами в присутствии комплекса (LXXV) при 140°C, то образуются циклопентены с выходами до 100%, считая на комплекс (LXXV).



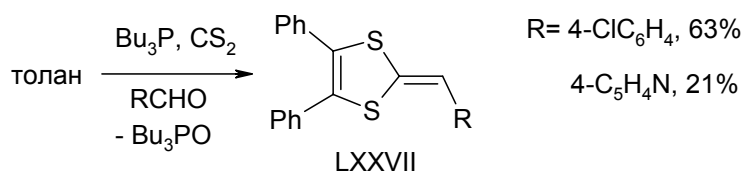
Этот же комплекс (LXXV) с избытком сероуглерода в растворе бензола при комнатной температуре образует комплекс¹⁸³ (LXXVI) с 48% выходом, который с циклогексилизонитрилом при комнатной температуре в растворе бензола превращается с 21% выходом в замещенный тиопирантион. Сера в растворе бензола при 70°C присоединяется к комплексу (LXXVI) с количественным выходом, образуя соответствующий тритион.



Известен синтез 1,1-диметил-3,4-дифенил-1,2-дигидронафталина реакцией никель-фосфинового комплекса с дифенилацетиленом в присутствии трифенилфосфина при -70°C в растворе диэтилового эфира с выходом 70%. Исходный комплекс получают реакцией реактива Гриньяра с бистриметилфосфинникельдихлоридом с выходом от 60 до 75%.

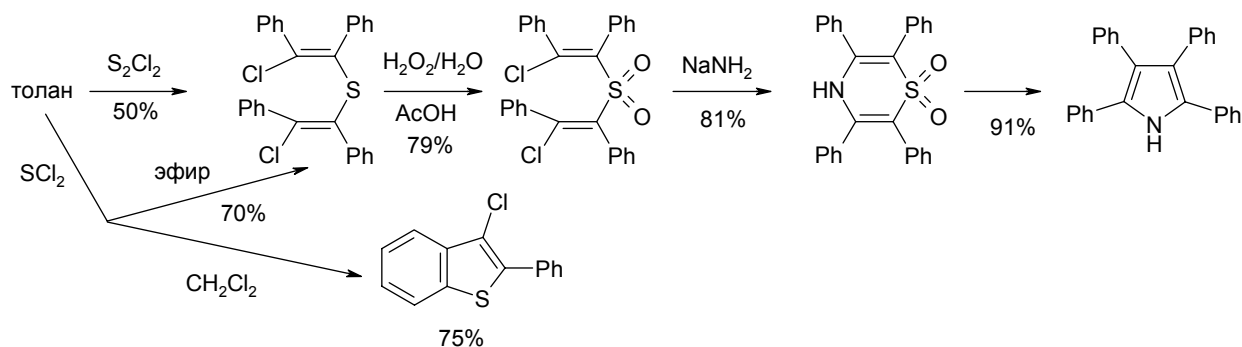


Интересен метод синтеза 2-арилиден-1,3-дитиолов¹⁸⁴ (LXXVII), заключающийся в реакции комплекса трибутилфосфина и сероуглерода с ацетиленами в присутствии ряда альдегидов. Для толана приведено две реакции: в присутствии трибутилфосфина с 4-хлорбензальдегидом при кипячении в 1,2-дихлорэтано в течение 18 ч и 4-пиридинкарбоксальдегидом при кипячении в ТГФ в течение 18 ч образуются соответствующие 2-арилиден-1,3-дитиолы с выходами 63% и 21% соответственно.

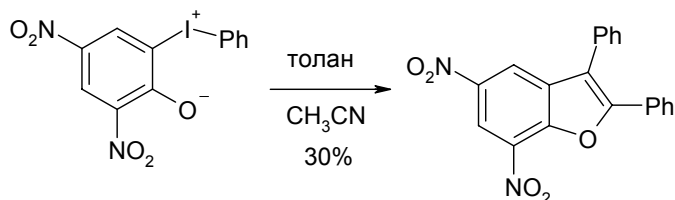


Дифенилацетилен реагирует с монохлоридом серы¹⁸⁵ S_2Cl_2 в растворе ДМФА, что приводит к соответствующему дивинилсульфиду с выходом 50%, который при окислении 30% водным пероксидом водорода в уксусной кислоте в течение 24-30 ч, превращается с 70% выходом в сульфон. Обработка сульфона амидом натрия в ксилоле в течение 16 ч приводит с 81% выходом к 2,3,5,6-тетрафенил-4H-1,4-тиазин-1,1-диоксиду. При нагревании в точке плавления в токе азота в течение 5 минут последний выделяет диоксид серы, и превращается в 2,3,4,5-тетрафенилпиррол с выходом 91%.

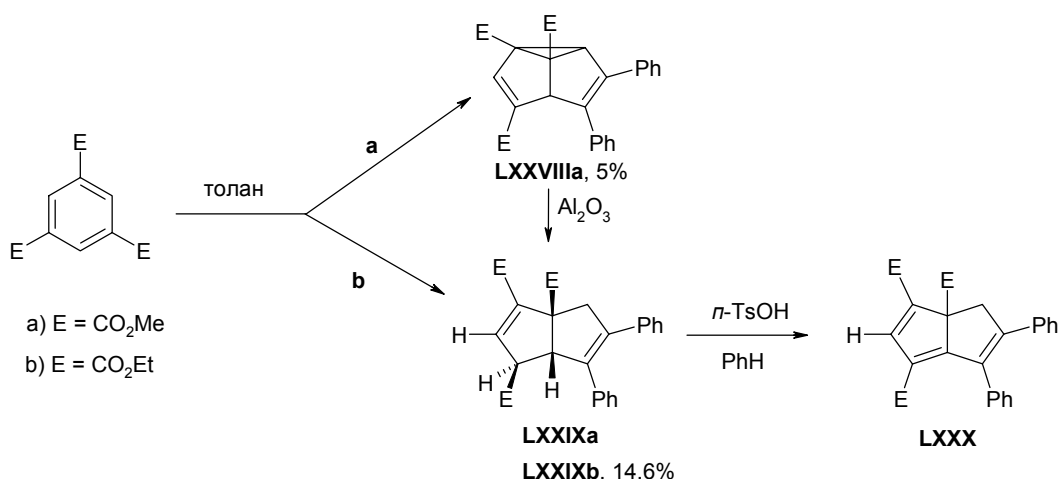
В зависимости от растворителя реакция с дихлоридом серы¹⁸⁶ SCl_2 приводит к различным продуктам: в эфире – к 2-фенил-3-хлорбензо[*b*]тиофену с выходом 75%, а в хлористом метиле образуется бис(1,2-дифенил-2-хлор)этилен сульфид с выходом 70%.



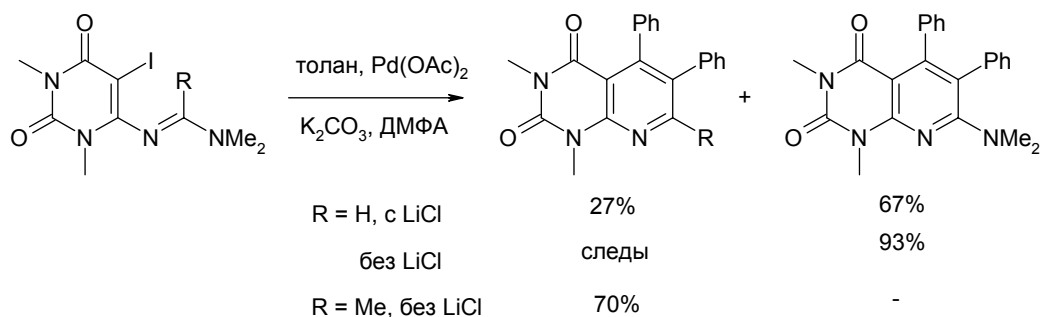
Другой гетероцикл - 2,3-дифенилбензо[*b*]фуран образуется с выходом 30% при облучении ртутной лампой низкого давления в течение 8 ч смеси 6-фенилиодозо-2,4-динитрофенолята¹⁸⁷ и толана в растворе ацетонитрила. Аналогичная реакция с фенилацетиленом и диэтиловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты протекает с выходами 18% и 17% соответственно.



Необычна реакция тризамещенных эфиров 1,3,5-бензолтрикарбоновой¹⁸⁸ кислоты с толаном при облучении ультрафиолетом в течение 6 дней в растворе хлористого метилена. Триметилловый эфир превращается в соединение (LXXVIIIa) с выходом 5%, которое при хроматографии на оксиде алюминия превращается в (LXXIXa). Триэтиловый эфир сразу превращается в (LXXIXb) с 14.6% выходом, которое в присутствии *n*-толуолсульфокислоты в кипящем бензоле дегидрируется с высоким выходом в соединение (LXXX).



Иодзамещенные урацилы¹⁸⁹, имеющие формамидиновую или ацетамидиновую группы реагируют с различными ацетиленами, включая толан, в присутствии поташа и каталитических количеств ацетата палладия при нагревании в растворе ДМФА при 120°C в течение 1.5 ч, что приводит к производным пиридо[2,3-*d*]пиримидина с выходами от хороших до высоких. Добавление хлорида лития в реакционную смесь влияет на селективность реакции.

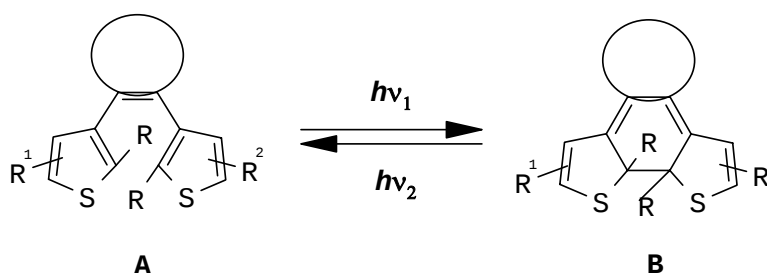


Таким образом, анализ литературных данных свидетельствует о большом разнообразии реакций циклоприсоединения диарилацетиленов, позволяющих получить широкий набор карбоциклических и гетероциклических соединений. Среди этих превращений наиболее изученными являются реакции $[n+2]$ -циклоприсоединения и 1,3-диполярного циклоприсоединения. В то же время в отношении дигетарилацетиленов аналогичная информация практически отсутствует, что делает актуальной задачей изучение их свойств и реакционной способности.

ГЛАВА 2. ПОЛУЧЕНИЕ 1,2-ДИГЕТАРИЛЭТАНДИОНОВ (ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ)

В связи с решением проблемы создания трехмерной оптической памяти сверхбольшой информационной емкости¹⁹⁰ ведется поиск новых дитиенилэтенон, проявляющих обратимую фотоиндуцированную валентную фотоизомеризацию¹⁹¹ (схема 1):

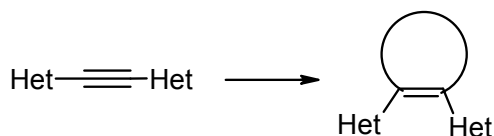
Схема 1



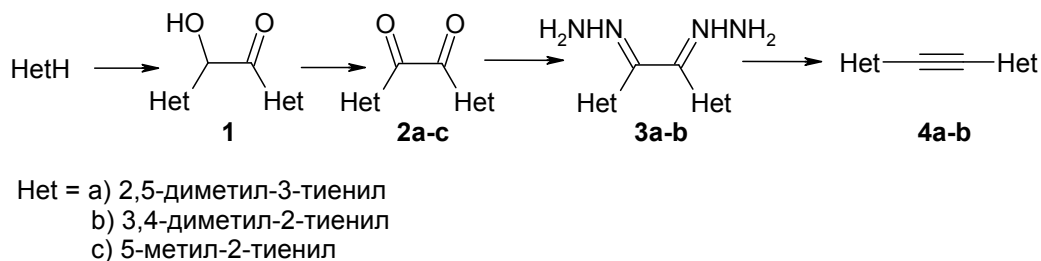
Под действием УФ света $h\nu_1$ бесцветная открытая форма А превращается в окрашенную циклическую форму В, которая при поглощении видимого излучения $h\nu_2$ вновь возвращается в исходное бесцветное состояние. Отличительной особенностью таких фотохромных соединений является термическая устойчивость открытой и циклической форм, что обеспечивает возможность их применения в устройствах оптической памяти¹⁹².

В связи с исследованиями путей синтеза фотохромных дитиенилэтенон с новыми этеновыми мостиками (см. обзор¹⁹¹) нами была предложена оригинальная стратегия, принципиальной особенностью которой является образование циклического дигетарилэтена с фиксированной цис-конфигурацией^{193,194,195} по реакции циклоприсоединения из дигетарилацетилена (схема 2).

Схема 2



Для синтеза системы *цис*-дигетарилэтена был намечен путь, включающий получение теноинов **1**, их окисление в α -дикетоны **2**, превращение α -дикетонов в озонны **3** и окисление последних в ацетилены **4** (схема 3).



Известное для получения диарилацетиленов окисление бисгидразонов соответствующих α -дикетонов ранее в ряду тиофена не использовалось, а синтезы дитиенилацетиленов осуществлялись практически исключительно с помощью катализируемых соединениями палладия конденсаций галогентиофенов^{37,45} с ацетиленом и его производными.

2.1. Синтез 1,2-дикетонов тиофенового ряда

Синтез 1,2-дикетонов ряда тиофена является относительно сложной задачей. Основные подходы включают либо промежуточное получение аналогов бензоина с последующим их окислением, либо прямую конденсацию тиофенов, их литий- и магнийзамещённых с производными щавелевой кислоты.

Например, в работе¹⁹⁶ 2,2'-тенил, 3,3'-тенил, 3,3'-бензо[*b*]тенил и 2,2'-бензо[*b*]тенил были получены бензоиновой конденсацией с самоокислением образующихся теноинов кислородом воздуха с выходами 64%, 36%, 14%, 83% соответственно. 2,2'-(5-Метил)тенил и 2,2'-(5-хлор)тенил были получены аналогично с последующим окислением образующихся теноинов медным купоросом в пиридине с выходами 30% и 41% соответственно.

Бензоины и их аналоги синтезируют также по реакции (гет)арилглиоксала^{197,198,199} с ароматическим углеводородом в присутствии хлористого алюминия. Арилглиоксали в свою очередь получают окислением ацетиленов диоксидом селена в растворе диоксана.

Известный способ получения несимметричных бензоинов¹⁹⁶, в частности, конденсацией 2-тиенилглиоксала с фенил- и 5-метил-2-тиенилзамещёнными магнийиодидами даёт низкие выходы (21% и 28% соответственно).

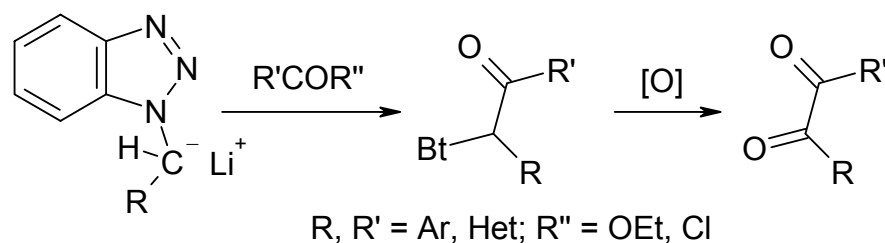
Однако получить теноин **1a** из 2,5-диметилтиофен-3-карбальдегида ни в классических условиях бензоиновой конденсации (KCN в этаноле²⁰⁰), ни в условиях модифицированной реакции из соответствующего основания²⁰¹ Шиффа (KCN в ДМСО) нам не удалось. Продукты бензоиновой конденсации β -тиофенальдегидов обычно образуются с низкими выходами, а в рассматриваемом случае, возможно, эта реакция ещё осложняется стерическими затруднениями из-за наличия метильной группы во 2-м положении гетероцикла. Наши попытки окислительной димеризации 2,5-диметилтиофен-3-

карбальдегида в α -дикетон действием воздуха в присутствии масляного альдегида²⁰² в ацетонитриле также оказались неудачными.

Для получения ароматических α -дикетонов может быть использовано окисление кетонов, содержащих α -метиленовую группу. Например, 1,2-дифенилэтандион (бензил) получают окислением бензилфенилкетона хлорхроматом пиридиния²⁰³ с выходом 60-80%. Недостатком этого метода является многостадийность синтеза хлорангидридов тиенилзамещённых уксусных кислот.

Несимметричные диарил- и дигетарилэтандионы синтезируют, используя конденсацию литиевых солей 1-(гет)арилметил-1*H*-бензотриазолов²⁰⁴ с хлорангидридами или сложными эфирами (гет)арилкарбоновых кислот с последующим окислением образующегося монокетона кислородом, с общим выходом от 27 до 54% (схема 4). Среди полученных этим способом α -дикетонов были и содержащие тиенильные заместители.

Схема 4



α -Дикетоны получают также окислением^{205,206} 1,2-диарилэтан-1,2-диолов (пинаконов) – продуктов сочетания альдегидов действием магния²⁰⁷, цинка²⁰⁸ и SmI_2 ²⁰⁹, а также избытком смеси $\text{TiCl}_4/\text{Et}_3\text{N}$ ^{210,211}. Наша попытка сочетания 2,5-диметилтиофен-3-карбальдегида в присутствии TiCl_4 с Et_3N привела к сложной смеси продуктов.

Разнообразные замещённые бензилы можно получать со средними выходами восстановительным сочетанием ароматических кислот²¹², их эфиров^{213,214}, ангидридов¹⁹⁷ и хлорангидридов^{215,216,217,218,219,220} действием различных восстановителей, электролиза и ультразвука. Ароилцианиды восстанавливают действием иодидов Zn(II) или Sm(II) ²²¹ или In ²²² при облучении ультразвуком.

α -Дикетоны также синтезируют реакцией арилиодидов с карбонилами металлов^{223,224}, а также реакцией ариллитиевых²²⁵ соединений с монооксидом углерода.

Все эти методы требуют использования специальной аппаратуры или токсичных, а часто и дорогих реагентов.

Альтернативным подходом к синтезу 1,2-этандионов является конденсация производных щавелевой кислоты с металлорганическими реагентами.

Индолилзамещённые этандионы^{226,227} синтезируют реакцией оксалилхлорида с индолилмагниибромидами с низкими выходами. При модификации²²⁸ реактива Гриньяра смесью CuBr/LiBr выход 2-тиенилзамещённого α -дикетона повышается до 98%.

Вместо оксалилхлорида в реакции с литий- и магниезамещёнными аренами и гетаренами используются также диметилноксалат¹⁹⁶, 1,4-диметилпиперазин-2,3-дион²²⁹, 1,4-дидецилпиперазин-2,3-дион²³⁰, N,N'-диметокси-N,N'-диметилэтандиаид²³¹, 1,1'-оксалилдиимидазол^{232,233}, диодид 2,2'-бис-1,3,1',3'-бензимидазолия²³⁴, что приводит к 1,2-дикетонам с выходами от умеренных до очень хороших.

Этот подход удобен, но обладает тем недостатком, что требует получения галогензамещённых (гет)аренов, а в некоторых случаях ещё и синтеза исходных реагентов.

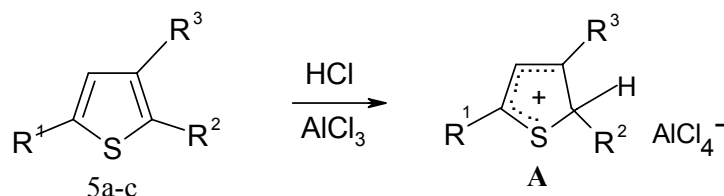
Вышеприведённых недостатков лишён подход, использующий прямой путь синтеза α -дикетонов из (гет)аренов и оксалилхлорида по реакции Фриделя – Крафтса.

Например, бензил²³⁵ и его *n*-метил, *n*-метокси-, 3-гидрокси-4-метилзамещённые были получены из соответствующих аренов и оксалилхлорида по реакции Фриделя – Крафтса. Аналогичная реакция была проведена для полициклических²³⁶ аренов - пирена и бенз[*a*]антрацена.

Учитывая обсужденные выше литературные данные, в дальнейшем мы сосредоточили свои усилия на синтезе дикетонов **2a-c** ацилированием оксалилхлоридом гомологов тиафена – 2,5-диметилтиофена **5a**, 2,4-диметилтиофена **5b** и 2-метилтиофена **5c**.

Как отмечалось²³⁷, при ацилировании активированных соединений ряда тиафена в присутствии AlCl₃ образующийся в процессе реакции хлористый водород не выделяется из реакционной среды, а протонирует исходное соединение тиафена, образуя примерно эквимолярное продукту ацилирования количество σ -комплекса типа **A** (схема 5). Последний при стандартной обработке реакционной смеси превращается в исходный тиафен.

Схема 5



a R¹ = R² = Me, R³ = H; **b** R¹ = R³ = Me, R² = H; **c** R¹ = Me, R² = R³ = H

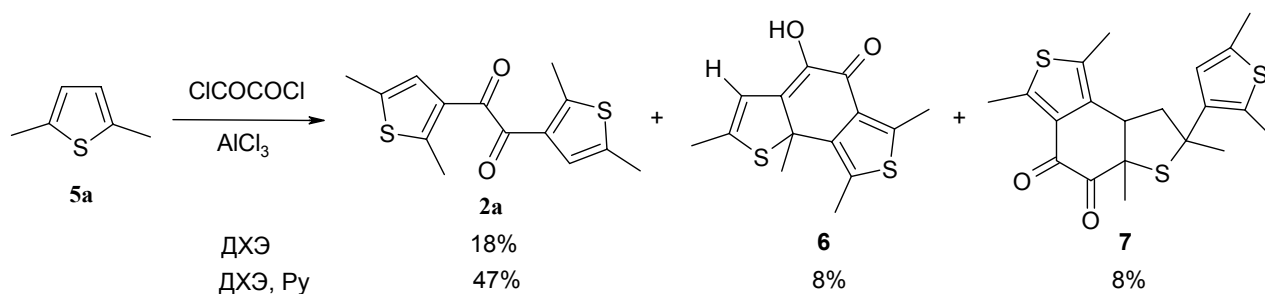
Из-за образования в условиях реакции σ -комплекса типа **A**, неприменим способ, использованный для получения 1,2-бис(4-метилфенил)этандиаона²³⁸ при пропуске HCl в смесь толуола, оксалилхлорида и хлористого алюминия в присутствии мочевины.

При использовании в качестве конденсирующего агента SnCl_4 , возможно, из-за низкой устойчивости σ -комплекса, реакция протекает до конца, и возврата исходного тиофена не наблюдается^{237,239}. Однако необходимо подчеркнуть, что в присутствии этого катализатора даже при высоких температурах (80 – 100°C) соединения ряда тиофена не ацилируются хлорангидридами, содержащими электроноакцепторные заместители, такими как хлорацетилхлорид^{241,240}, оксалилхлорид²⁴¹, дихлорид квадратной кислоты²⁴¹, и исходный тиофен практически полностью возвращается. В таких случаях приходится применять более сильную кислоту Льюиса – AlCl_3 , что, к сожалению, одновременно способствует нежелательному образованию относительно устойчивого σ -комплекса типа **A** и снижает выход конечного продукта.

Ацилирование тиофена **5a** в стандартных условиях реакции Фриделя–Крафтса - в 1,2-дихлорэтано (ДХЭ) в присутствии AlCl_3 - привело к 1,2-бис(2,5-диметил-3-тиенил)этандиону (**2a**) с выходом 18% (схема 6). Наряду с побочными продуктами, строение которых первоначально²⁴¹ установить не удалось, было возвращено 20–25% исходного тиофена **5a**.

На наш взгляд, одной из причин низких выходов продуктов ацилирования является образование σ -комплекса типа **A** (схема 5).

Схема 6



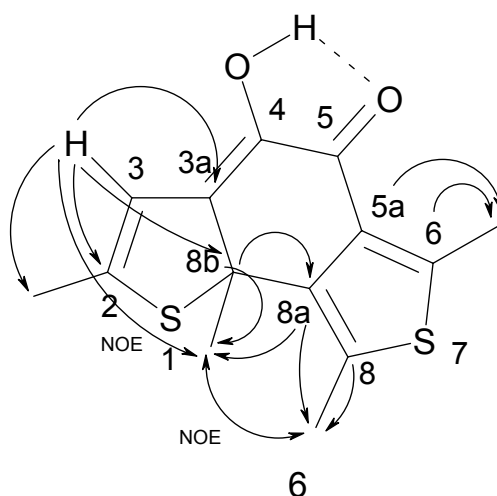
Нами был предложен модифицированный метод ацилирования соединений ряда тиофена в присутствии AlCl_3 и пиридина в качестве акцептора HCl , разрушающего упомянутый выше σ -комплекс типа **A**, что дало возможность повысить выход α -дикетона **2a** до ~ 47% (схема 4). Однако добавки пиридина не предотвращают образования побочных продуктов **6** и **7**. Состав и строение продуктов **2a**, **6** и **7** подтверждены данными элементного анализа и спектрами ЯМР.

Судя по результатам элементного анализа и данным спектров ЯМР, которые обсуждаются ниже, один из них, 4-гидрокси-2,6,8,8b-тетраметил-5,8b-дигидробензоди[2,1-*b*:3,4-*c*]тиофен-5-он (**6**), является изомером целевого 1,2-этандиона **2a**, а другой – 7-(2',5'-диметил-3'-тиенил)-1,3,5a,7-тетраметил-4,5,5a,7,8,8a-гексагидробензо[1,2-*c*;3,4-*b*]дитиофен-4,5-дион (**7**), получается из трёх молекул соединения **5a** и одной молекулы оксалилхлорида.

Поскольку спектры ЯМР соединений **6** и **7** достаточно сложны, полное отнесение сигналов в спектрах ^1H и ^{13}C было сделано на основе совместного анализа одномерных и двумерных спектров, включая рассмотрение дальних спин-спиновых взаимодействий ^1H – ^{13}C в спектрах HMBC, HSQC и взаимодействий протонов через пространство в спектрах NOESY с применением двумерных гетерокорреляционных экспериментов (рис. 1 и рис. 2).

В спектре ЯМР ^1H соединения **6** группа сигналов в интервале 1.8–2.8 м. д. соответствует метильным заместителям, сигнал при 6.31 м. д. – винильному протону H-3, а при 6.85 м. д. – уширенному пику гидроксильного протона. ИК спектр (в CHCl_3) содержит полосы 3428 (OH) и 1612 см^{-1} (C=O), положение которых не изменяется при разбавлении, что свидетельствует о наличии внутримолекулярной водородной связи O–H...O=C. В спектре ЯМР ^{13}C сигнал Me-8b в отличие от других метильных заместителей (Me-2, Me-6, Me-8), образующих группу сигналов при 13.4–18.0 м. д. (протоны в аллильном положении), находится от них в более слабом поле – при 36.87 м. д. Из спектров NOESY были обнаружены взаимодействия через пространство следующих протонов: H-3 с $\text{H}_{\text{Me}(2)}$ и $\text{H}_{\text{Me}(8b)}$; $\text{H}_{\text{Me}(8)}$ с $\text{H}_{\text{Me}(8b)}$ и $\text{H}_{\text{Me}(6)}$. Полученные данные согласуются с приведённой структурой 4-гидрокси-2,6,8,8b-тетраметил-5,8b-дигидробензоди[2,1-*b*:3,4-*c*]тиофен-5-она **6**.

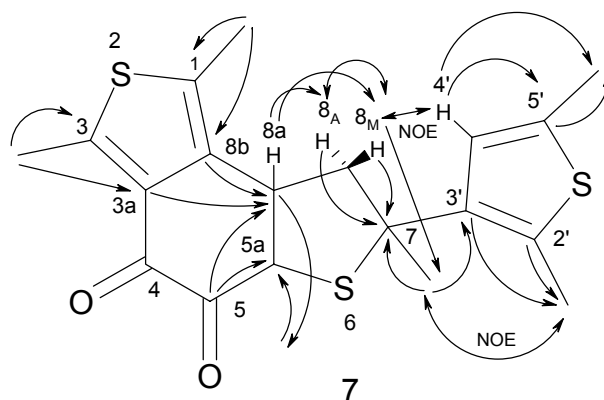
Рис. 1



В спектре ЯМР ^1H соединения **7** имеются две группы сигналов метильных протонов: четыре сигнала в области 2.3–2.8 м. д. (1-Me, 3-Me, 2'-Me, 5'-Me), один из которых при 2.75 м. д. (в β -положении к карбонильной группе) соответствует группе 3-Me, и два практически полностью перекрывающиеся синглета (5a-Me и 7-Me) при 1.55 м. д. В спектре ЯМР ^{13}C четыре сигнала метильных групп находятся в области 12.7–15.9 м. д. (связаны с тиюфеновыми кольцами), а две метильные группы при 24.45 и 31.17 м. д. находятся в алифатической части молекулы. Из спектров NOESY были обнаружены взаимодействия через пространство следующих протонов: H-4' с $\text{H}_{\text{Me}(5')}$, $\text{H}_{\text{Me}(7)}$, H-8a, H_M-8; $\text{H}_{\text{Me}(2')}$ с $\text{H}_{\text{Me}(5')}$ и

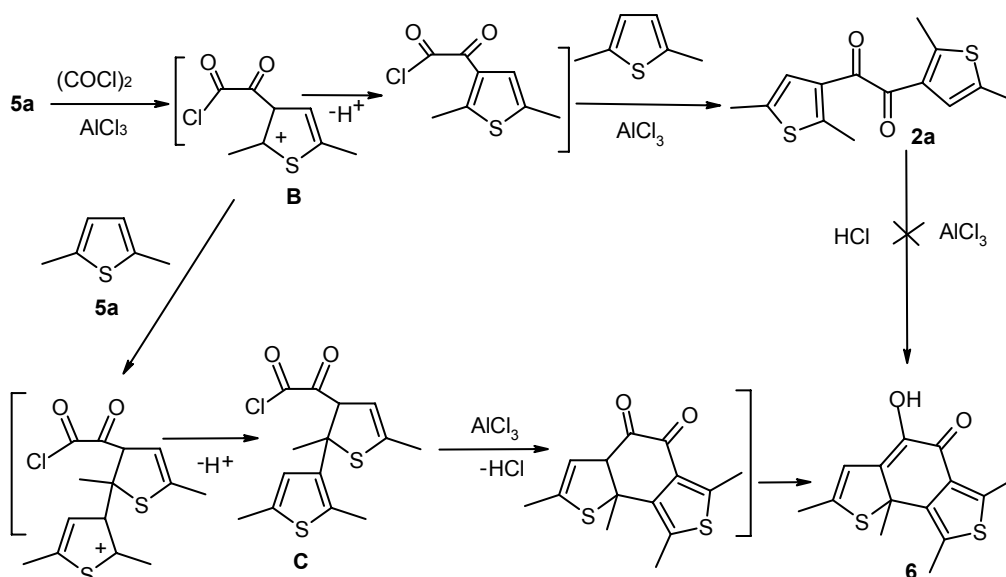
$H_{Me(7)}$; H_{-8a} с H_{M-8} , $H_{Me(5a)}$, $H_{Me(1)}$; H_{M-8} с H_{A-8} , $H_{Me(7)}$; H_{A-8} с $H_{Me(7)}$ и $H_{Me(1)}$. Из вышеприведённых данных следует, что три протона при 2.01, 3.01, и 3.62 м. д., образующие спиновую систему AMX (протоны H_{A-8} и H_{M-8} имеют геминальную КССВ, равную 13.4 Гц, и вицинальные КССВ с H_{-8a} , равные 11.1 Гц и 4.9 Гц соответственно), находятся в положениях 8 (H_{A-8} и H_{M-8}) и 8a (H_{-8a}). Из-за перекрытия сигналов протонов групп 5a-Ме и 7-Ме оказалось невозможным определить их пространственное (*цис*- или *транс*-) расположение относительно протона H_{-8a} . Полученные данные согласуются со структурой 7-(2',5'-диметил-3'-тиенил)-1,3,5a,7-тетраметил-4,5,5a,7,8,8a-гексагидробензо[1,2-*c*;3,4-*b*]дитиофен-4,5-диона (7).

Рис. 2



Вероятные пути образования соединений **2a**, **6** и **7** приведены на схемах 7 и 8. Атака активного комплекса оксалилхлорида с $AlCl_3$ может направляться в свободное β -положение или в замещенное метильной группой α -положение молекулы 2,5-диметилтиофена (**5a**), что приводит, соответственно, к σ -комплексам **B** (схема 7) и **D** (схема 8), из которых образуются соответственно соединения **2a** и **6** и соединение **7**.

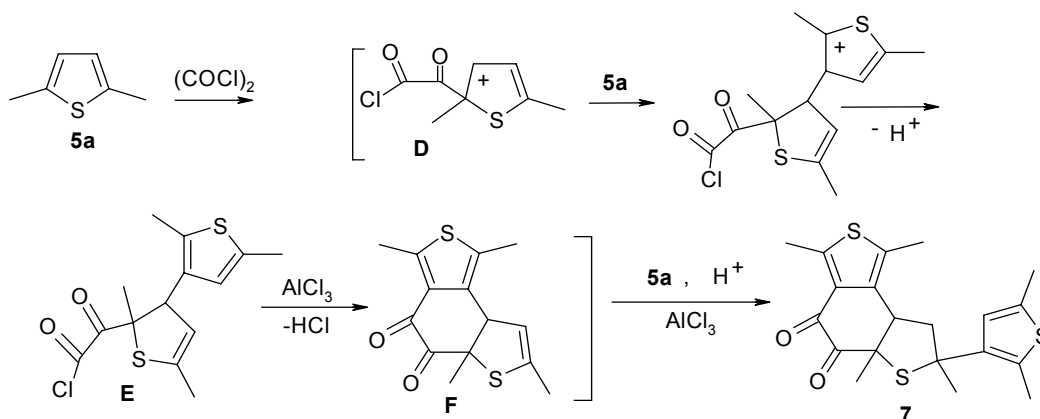
Схема 7



Из иона **B** при депротонировании получается хлорангидрид, который далее ацилирует вторую молекулу тиофена **5a** с образованием целевого продукта **2a**. При аномальном течении процесса ион **B** выступает в качестве алкилирующего агента, что приводит к хлорангидриду **C**, который циклизуется в соединение **6**. Отметим, что дикетон **2a** в присутствии AlCl_3 и HCl не превращается в его изомер **6** (схема 7).

Можно предположить, что при атаке положения 2 молекулы тиофена **5a** образуется σ -комплекс **D**, реакция которого со второй молекулой 2,5-диметилтиофена приводит к хлорангидриду **E**. Последний циклизуется в дикетон **F**, который подвергается протонированию в β -положение дигидротиофенового фрагмента и превращается в катионный реагент, “алкилирующий” 2,5-диметилтиофен с образованием аномального продукта **7** (схема 8). При использовании более слабой кислоты Льюиса – TiCl_4 – выходы дикетона и побочных продуктов **6** и **7** почти не изменяются.

Схема 8



Нами было изучено влияние кислоты Льюиса, растворителя и температуры на ацилирование 2,5-диметилтиофена (**5a**) оксалилхлоридом. Полученные результаты сведены в таблицу **1**, в которой указаны время выдержки N_1 при температуре T_1 с последующей выдержкой в течение времени N_2 при температуре T_2 . Реакции проводились в 1,2-дихлорэтано (ДХЭ), кроме указанных случаев, где добавлялся гептан.

Кроме особо отмеченных случаев, использовалось следующее мольное соотношение реагентов - тиофен **5a**: оксалилхлорид: AlCl_3 : пиридин = 2: 1.2: 2: 1. Пиридин был взят в таком количестве, чтобы нейтрализовать половину выделяющегося хлороводорода, исходя из сказанного выше о σ -комплексе типа **A**. При этом соотношении лучший выход дикетона **2a**, равный 47% (опыт 1), был получен при выдерживании реакционной смеси при -20°C в течение часа с последующей выдержкой при $0-5^\circ\text{C}$ в течение 1.1 ч. При этом образовывалось $\sim 8\%$ соединения **6** и $\sim 8\%$ соединения **7**.

Понижение температуры реакции наряду с увеличением выдержки по сравнению с опытом 1 уменьшает выход дикетона **2a** до 34% (опыт 2), и, по-видимому, способствует образованию побочных продуктов **6** и **7**, так как выход продукта **7** возрастает до 17% наряду с образованием 1% соединения **6**.

Без пиридина даже в более мягких условиях из-за смолообразования выход целевого продукта падает до 14% (опыт 3).

При использовании двукратного избытка AlCl_3 по отношению к 2,5-диметилтиофену из-за смолообразования выход **2a** падает до 15% (опыт 4). В тех же условиях при понижении температуры N_2 до $-2 \div -4^\circ\text{C}$ выход дикетона **2a** был увеличен до 24% (опыт 5), но при этом образовывалось заметное количество побочных продуктов **6** и **7**.

В связи с этим, для подавления побочных процессов была сделана попытка уменьшить полярность растворителя для предотвращения образования σ -комплекса **A** и побочных продуктов, подобных соединениям **6** и **7**. Понижение полярности среды ведет к понижению энергии сольватации и потому – к росту активационных барьеров изучаемых реакций.

При использовании смеси ДХЭ и гексана в соотношении 2:1 выход соединения **2a** из тиофена **5a** уменьшился до 23% (опыт 6) при резком увеличении выхода соединения **7** до 34%. Увеличение соотношения гексана к дихлорэтану до 1:1 и повышение температуры незначительно увеличивает выход дикетона **2a** (опыт 7), но не предотвращает протекания побочных процессов (14% соединения **6** и 15% соединения **7**), что можно объяснить конкурирующим ацилированием по положениям 2 и 3.

Таблица 1

Ацилирование 2,5-диметилтиофена (5a) оксалилхлоридом

Номер опыта	Py	гептан/ ДХЭ	Температура, $^\circ\text{C}$		Время, ч.		Выход, %		
			T_1	T_2	N_1	N_2	Дикетон 2a	Соед. 6	Соед. 7
1	1	-	-20	0/ до 5	0.7	1.2	47,1	7,5	7,5
2	1	-	-20	-5/до 2	2.2	1.2	34,3	1,1	17,2
3 ^a	-	-	-20-15	0	3.8	2.2	13,5	осмоление	
4 ^b	1	-	-30-20	до 0/ 8	2.9	0.8	15,3	осмоление	
5 ^c	1	-	-20	-4-2	2.2	0.6	24,2	2,4	12,1
6	1	8/16	-20-17	-	3.4	-	23,4	Следы	34,5
7	-	9/5	-22-10	до -5/-1	35	4.5	30,0	13,7	15,2
8	TiCl_4	-	-10-11	-	3.0	-	33,9	3,2	6
9	TiCl_4	-	-30-21	до -4/-4	4.1	0.5	47	2,5	9
10 ^d	AlCl_3	CS_2	3	до 20/20	0.7	1.8	12	44	-
11 ^e	AlCl_3	CS_2	0-3	10-15	1.2	3.8	моно- + дикетон	-	-

a 1 моль $(\text{COCl})_2$; **b** 4 моль AlCl_3 ; **c** 4.5 моль AlCl_3 ; **d** 6 моль **5a**; **e** 2 моль AlCl_3

Для смягчения условий реакции нами была испробована более слабая кислота Льюиса по сравнению с хлористым алюминием – TiCl_4 , в случае которой комплекс типа **A** не является стабильным, и потому нет необходимости использовать основание. Используемое соотношение реагентов аналогично таковому в случае с AlCl_3 . Перемешивание реакционной смеси в течение 3 ч при -10°C привело к целевому продукту **2a** с выходом 34% (опыт 8) наряду с суммарным 8% выходом соединений **6** и **7**. Понижение температуры реакции от -10°C до -30 – -20°C повысило выход дикетона **2a** до $\sim 47\%$ (опыт 9), но повысило суммарный выход соединений **6** и **7** до 12%. Таким образом, использование TiCl_4 не предотвращает образования соединений **6** и **7**.

Известно получение 1,2-бис-(*n*-N,N-диэтиламинофенил)этандиона²⁴² реакцией N,N-диэтиланилина с оксалилхлоридом в присутствии AlCl_3 при 0°C в сероуглероде. В ряду тиофена подобная реакция проводилась для 2-метокси- и 2-изопропоксизамещённого при использовании SnCl_4 (выход 33% и 17% соответственно).

Используя условия получения бис-*n*-N,N-диметиламинобензила²⁴³ (выход 58%), мы провели реакцию в CS_2 при комнатной температуре с шестикратным избытком тиофена **5a** к оксалилхлориду (опыт 10), что привело к смеси дикетона **2a** (выход 12%) и изомера **6** (выход 44%).

Пытаясь предотвратить образование побочных продуктов, мы модифицировали условия вышеприведённой реакции, используя эквимольное соотношение субстрата к оксалилхлориду при 0 – 3°C (опыт 11), что привело к низкому выходу к образованию смеси монокетона - бис(2,5-диметил-3-тиенил)кетона и дикетона **2a**. Понижение температуры до -10°C не предотвратило образования монокетона, хотя известно, что подобная реакция²⁴⁴ протекает при 10 – 25°C при действии оксалилхлорида в присутствии AlCl_3 на *n*-ксилол, бензол, хлорбензол и бромбензол. Она является результатом декарбонирования хлорангидрида арилглиоксалевого кислоты, образующегося на первой стадии ацилирования, и последующей реакции возникающего ароилхлорида с ареном.

Нами также была изучена реакция ацилирования оксалилхлоридом 2,4-диметилтиофена (**5b**), полученного в несколько стадий по методу, разработанному ранее в нашей лаборатории - хлорметилированием 2-тиофенкарбальдегида с последующей реакцией Соммле, и восстановлением диальдегида по Хуан-Минлону. Эта методика удобнее, чем способ²⁴⁵ (выход 34,5%), включающий циклизацию пентисернистым фосфором α -метиллевулиновой кислоты, которую получают из натриевого енолята ацетоуксусного эфира и α -бромпропионовой кислоты.

В отличие от тиафена **5a**, при реакции оксалилхлорида с тиафеном **5b** в присутствии AlCl_3 в ДХЭ из-за наличия свободного положения 2 гладко образуется только 1,2-бис(3,5-диметил-2-тиенил)этандион (**2b**), однако наблюдалось значительное осмоление.

Во всех случаях использовалось одинаковое соотношение реагентов – тиафен **5b**: оксалилхлорид: AlCl_3 = 2: 1.2: 4. Для подавления побочных процессов была сделана попытка уменьшить полярность растворителя, используя смесь ДХЭ и гептана в различных соотношениях.

Таблица 2

*Ацилирование 2,4-диметилтиофена **5b** оксалилхлоридом*

Опыт	гептан/ ДХЭ	Температура (T_1/T_2), °C		Время (N_1/N_2), ч.		Выход 2b , %
1	33/13	-25	-20	0.5	24.0	54
2	гептан	-20	-	25.3	-	44
3	25/10	-20-18	-	2.3	-	44

При лучшем соотношении (1: 2.5) за 24 ч при -25 - -20°C в опыте 1 выход дикетона **2b** достигает 54% (после хроматографирования на SiO_2), тогда как в одном гептане (опыт 2) при -20°C в течение 25 ч выход продукта составляет 44% (сопровождается осмолением). При уменьшении времени реакции до 2.3 ч в условиях опыта 1 осмоления не происходит, и выход продукта **2b** (после перекристаллизации) достигает 44% (опыт 3).

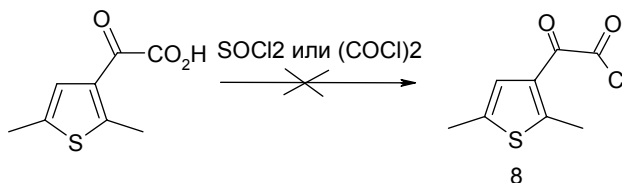
Предложенная модификация ацилирования по реакции Фриделя-Крафтса на примере дихлорида квадратной кислоты успешно использовалась в нашей лаборатории^{246,247}.

Для получения 1,2-бис(5-метил-2-тиенил)этандиона (**2c**) из 2-метилтиофена (**5c**) нами был использован пиридин (1 (ClCO)₂: 2 Py: 2.2 соедин. **5c**: 4.4 AlCl_3), что привело к дикетону **2c** с выходом 59%. Использование смеси ДХЭ с гептаном не дало лучших результатов.

Для получения 1,2-диарилэтандионов можно использовать ацилирование ароматических и гетероароматических соединений галогенангидридами арил- или гетарилглиоксиловых кислот.

С целью синтеза несимметричных дикетонов на основе диметилзамещённых тиафенов нами было испробовано два подхода, к сожалению, не увенчавшихся успехом.

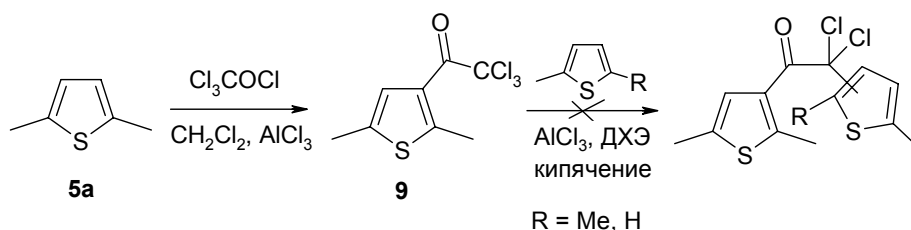
Первый подход заключался, на примере тиафена **5a**, в получении 2,5-диметил-3-тиенилглиоксилихлорида (**8**) (схема 9), который предполагалось использовать в качестве ацилирующего агента. Однако получить его действием тионилхлорида на 2,5-диметил-3-тиенилглиоксиловую кислоту при кипячении в бензоле в присутствии каталитических количеств ДМФА (по методике получения 2-тиенилглиоксилихлорида²⁴⁸) не удалось. Использование тионилхлорида в качестве растворителя или его замена на оксалилхлорид также не привела к успеху.



Известен прямой путь получения соответствующего глиоксилилхлорида, исходя из 2-метилтиофена²⁴⁹ и оксалилхлорида в растворе трифторуксусной кислоты (выход 26%). Аналогично при кислотном катализе получают 2-гетарилзамещённые хлорангидриды из 2-метилфурана²⁵⁰ и 3-метилтиофена²⁵¹. По-видимому, 3-тиенилзамещённые глиоксилилхлориды неустойчивы в отличие от их 2-замещённых аналогов.

Второй подход, как нам казалось, мог быть более плодотворным. Нами был получен из тиофена **5a** ранее не описанный 3-трихлорацетил-2,5-диметилтиофен (**9**) (схема 10). Он был использован нами в качестве “алкилирующего” агента таких субстратов, как 2-метилтиофен, 2,5-диметилтиофен для получения 1,2-дигетарилзамещённого 1,1-дихлорэтан-2-она. Однако кетон **9** не вступает в реакцию даже при кипячении.

Схема 10



Таким образом, нами были разработаны новые модификации реакции Фриделя-Крафтса в синтезе симметричных α -дикетонов тиофенового ряда, состоящие в использовании пиридина или смеси ДХЭ-гептан, что позволяет подавить образование стабильных катионных σ -комплексов и повысить выходы целевых продуктов.

2.2. Синтез симметричных и несимметричных дигетарилэтандионов индольного ряда

С целью расширения круга исследуемых ацетиленов, синтезируемых по схеме 3, мы сосредоточились на синтезе как симметричных, так и несимметричных 1,2-дикетонов, несущих индольные, бензотиофеновые и тиофеновые заместители.

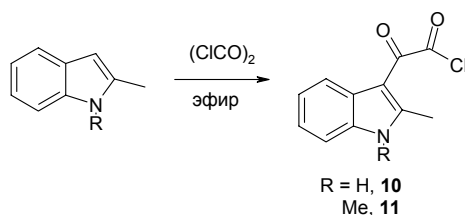
Известно только два индольных²⁵² аналога толана – индол-3-илфенилацетилен (выход 19%) и 1,2-бис(индол-3-ил)ацетилен (выход 8%), полученных в две стадии, исходя из индол-3-илбензилкетона и индол-3-илскатилкетона соответственно. На первой стадии кетоны

действием реагента Вильсмейера-Хаака превращали в 2,3-дизамещённый 3-хлор-2-пропен-1-аль, обработка которого щелочью приводит к соответствующему ацетилену.

Для синтеза α -дикетонов нами были использованы галогенангидриды, полученные реакцией эквимольных количеств субстрата с оксалилхлоридом в эфирном растворе. Для реакционноспособных субстратов реакция не требует катализа кислотами Льюиса. Например, индол^{253,254} и 2-метилиндол²⁵⁵ с оксалилхлоридом в абсолютном эфире почти количественно дают 3-замещённый хлорангидрид при $0 \div -5^\circ\text{C}$ и -6°C соответственно. Аналогично получают соответствующие замещённые индолилглиоксилилхлориды из 2-фенилиндола, 5,6-диметоксииндола, 5-ацетоксииндола, 5-бензилоксииндола, 6-ацетокси-7-метоксииндола и 1-бенз[*g*]индола²⁵⁴.

Аналогичным образом нами были получены с близкими к количественным выходами хлорангидриды 2-метил-3-индолилглиоксиловой кислоты²⁵⁵ (**10**) и 1,2-диметил-3-индолилглиоксиловой кислоты (**11**) по соответствующей методике²⁵⁵ (схема 11).

Схема 11

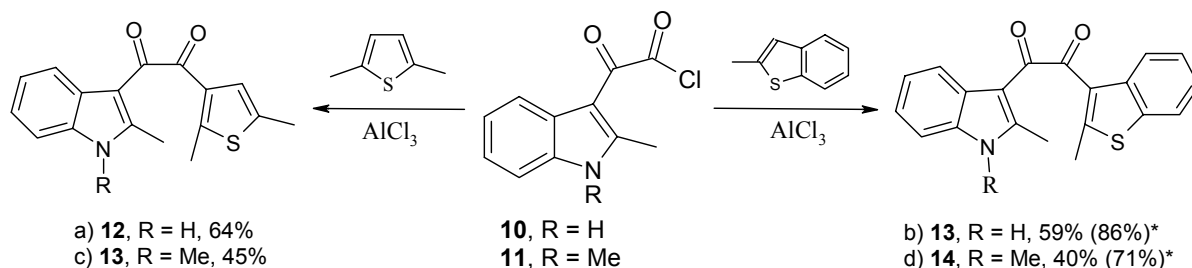


Исходный 1,2-диметилиндол был синтезирован по методике²⁵⁶ получения N-мети琳дола из индола и метилиодида в присутствии KOH, что удобнее способа²⁵⁷, использующего в качестве основания амид натрия.

Полученные хлорангидриды **10** и **11** вовлекались в качестве ацилирующих агентов в реакциях с 2,5-диметилтиофеном и 2-метилбензо[*b*]тиофеном²⁵⁸ (получен действием диметилсульфата на бензо[*b*]тиофен-2-иллитий). Для снижения полярности среды (что понижает энергию сольватации переходного состояния и делает процесс более селективным) нами была использована смесь ДХЭ и гексана, как в случае алкилирования тиофена **5a** дихлоридом квадратной кислоты^{246,247} и ацилирования 2,5- и 2,4-диметилтиофена 2-индолилглиоксилилхлоридом²⁵⁹ и оксалилхлоридом¹⁹⁵ соответственно. Использовалось соотношение - AlCl_3 : субстрат: хлорангидрид = 4.5: 1.5: 1. При использовании меньших количеств кислоты Льюиса или эквимольного количества субстрата выходы снижаются.

Хлорангидрид **10** с 2,5-диметилтиофеном даёт 1-(2-метил-3-индолил)-2-(2,5-диметил-3-тиенил)этандион (**12**) с выходом 64%, а с 2-метилбензо[*b*]тиофеном - 1-(2-метил-3-индолил)-2-(2-метил-3-бензо[*b*]тиенил)этандион (**13**) с выходом 59% (схема 12).

Схема 12



* - в скобках выход на прореагировавший 2-метилбензо[*b*]тиофен

Условия: а) ДХЭ: гексан = 10: 3; 1.2 ч; б) ДХЭ: гексан = 27: 7; 6 ч; с) ДХЭ: гексан = 24: 7; 3 ч; д) ДХЭ: гексан = 10: 3, 7 ч.

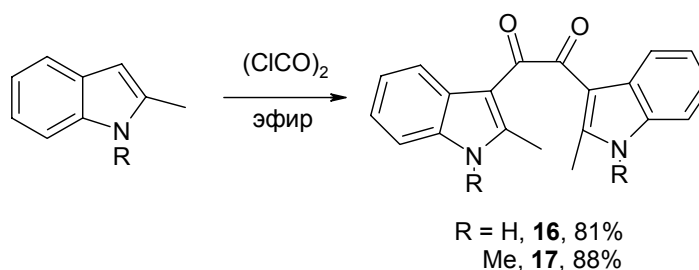
Хлорангидрид **11** по аналогичным реакциям превращается в 1-(1,2-диметил-3-индолил)-2-(2,5-диметил-3-тиенил)-этандион (**13**) с выходом 45% и 1-(1,2-диметил-3-индолил)-2-(2-метил-3-бензо[*b*]тиенил)этандион (**14**) с выходом 40% (схема 12).

Для синтеза симметричных α -дикетонов индольного ряда на примере 2-метил- и 1,2-диметилиндолов нами предполагалось использовать более сильный ацилирующий агент, чем оксалилхлорид – биспиридиновую соль оксалилхлорида, которая, например, с 1-метилиндолом²⁶⁰ приводит к 1,2-бис(N-метил-3-индолил)этандиону с выходом 45%. Подобная реакция известна и для 2-метилфурана²⁶⁰ (выход 51%) и пиррола²⁶⁰ (выход 53%).

Мы попытались использовать эту методику на примере тиофена **5a** для получения дикетона **2a**, однако в этих условиях тиофен **5a** не вступает в реакцию.

Нами успешно была применена методика, описанная для получения 1,2-бис(N-метил-3-индолил)этандиона²⁶¹ (выход 51%). Таким образом нами был синтезирован 1,2-бис(2-метил-3-индолил)этандион (**16**) с выходом 81% при перемешивании эфирного раствора 2-метилиндола при 30°C в течение 3.3 ч в присутствии оксалилхлорида. 1,2-Бис(1,2-диметил-3-индолил)этандион (**17**) (схема 13) был получен с выходом 88%.

Схема 13



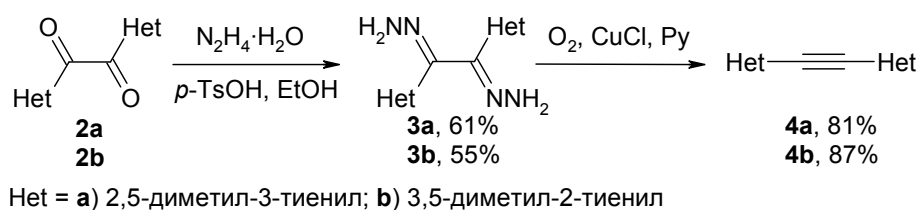
Таким образом, нами были разработаны синтезы новых α -дикетонов индольного ряда, несущих индольные, тиенильные и бензо[*b*]тиенильные заместители. Эти дикетоны нами предполагалось использовать для получения соответствующих ацетиленов.

ГЛАВА 3. СИНТЕЗ ДИТИЕНИЛАЦЕТИЛЕНОВ И ИХ [4+2]-ПОЛЯРНОЕ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ С ОБРАЗОВАНИЕМ ПРОИЗВОДНЫХ 1,3- ТИАЗИНА (ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ)

3.1. Реакции 1,2-дикетоноров с гидразином и превращение озонов в ацетилены

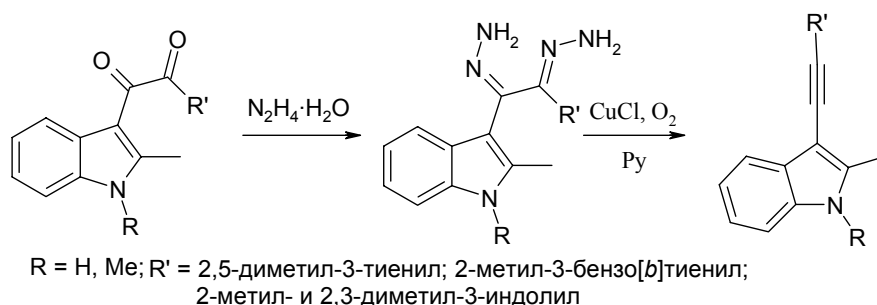
Для синтеза дигетарилацетиленов нами было использовано превращение ранее полученных дитиенилэтандионов **2** в бисгидразоны **3** (схема 14). Озон **3a** был получен из α -дикетона **2a** с выходом 61% в результате 11-ти часового кипячения в этаноле в присутствии каталитического количества *n*-толуолсульфокислоты. В случае α -дикетона **2b** (выход озона **3b** 55%), по-видимому, из-за стерических затруднений вторая стадия проходит гораздо медленнее, чем для его изомера **2a** (за 50 ч по сравнению 11 ч). Озоны **3** легко окисляются кислородом воздуха (по известной методике⁶ используется кислород) в присутствии CuCl в пиридиновом растворе, давая соответствующие дитиенилацетилены **4** с выходами 81-87%.

Схема 14



Аналогичным образом мы пытались получить симметричные и несимметричные озоны индольного ряда из соответствующих дикетоноров с целью их превращения в ацетилены (схема 15).

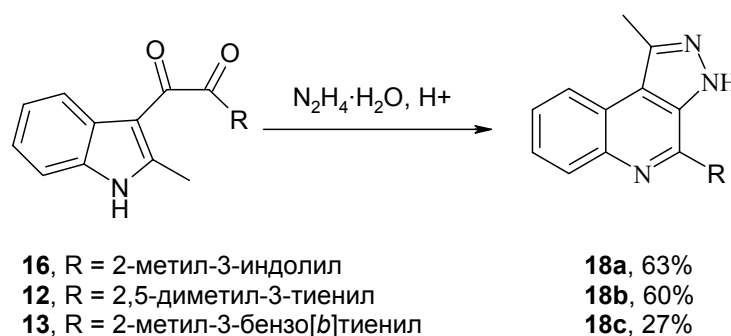
Схема 15



Озоны α -дикетоноров индольного ряда в литературе не описаны. Отметим известное получение фенилгидразона²²⁷ 1,2-бис(2-метил-3-индолил)этандиона (**16**) при кипячении его раствора в присутствии фенилгидразина в уксусной кислоте в течение 30 мин.

Нами было установлено, что кипячение 16-тикратного избытка гидразингидрата в этаноле в присутствии каталитического количества *p*-TsOH не изменяет 1,2-этандион **16** в течение суток. Использование в качестве растворителя ледяной уксусной кислоты при кипячении в течение 21 ч неожиданно, вместо ожидаемого гидразона, привело к 1-метил-4-(2-метил-3-индолил)-3*H*-пиразоло[3,4-*c*]хинолину (**18a**) с выходом 34% (схема 16). Повышение температуры до 170-175°C при использовании эквивалентного количества гидрохлорида гидразина, что достигается использованием более высококипящего растворителя – этиленгликоля, снижает время превращения до 2 ч, и повышает выход продукта до 63%.

Схема 16



При кипячении α -дикетона **12** в течение 22 ч в ледяной уксусной кислоте в присутствии каталитического количества *p*-TsOH были получены следы 3*H*-пиразоло[3,4-*c*]хинолина **18b** (по данным ТСХ), и возвращено 53% исходного. При замене уксусной кислоты на этиленгликоль выход вещества **18b** достигает 60% (схема 16).

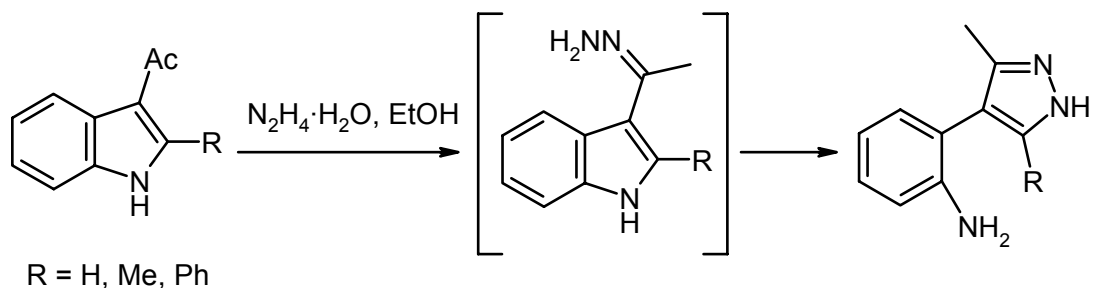
α -Дикетон **13** (схема 16) при кипячении с гидразингидратом в *n*-бутаноле в присутствии *p*-TsOH в течение 8.5 ч превратился в 1-метил-4-(2-метил-3-бензо[*b*]тиенил)-3*H*-пиразоло[3,4-*c*]хинолин (**18c**) с выходом 27%. В уксусной кислоте его выход уменьшается. При использовании этиленгликоля выход 3*H*-пиразоло[3,4-*c*]хинолина **18c** 14%.

Нагревание *N*-метилиндолилзамещённых α -дикетонов **15** и **17** с избытком гидразингидрата в присутствии эквимольного количества гидрохлорида гидразина в этиленгликоле привело к образованию сложной смеси продуктов, что, по-видимому, можно объяснить невозможностью образования 3*H*-пиразоло[3,4-*c*]хинолиновой системы.

Обнаруженные нами превращения α -дикетонов **12**, **13** и **16** имеют аналогию с реакцией 3-ацетилиндола с гидразингидратом, приводящей к 2-(5-метил-2*H*-пиразол-3-ил)фениламину²⁶² (схема 17) вследствие нуклеофильной атаки по положению 2 индольной системы, при нагревании (5 ч, 150-160°C в запаянной трубке) моля субстрата с восемью молями гидразингидрата в этаноле. При кипячении в открытой колбе в этаноле в течение 2 ч был выделен только гидразон, который при нагревании с восьмикратным избытком

гидразингидрата при 150-160°C в запаянной трубке за 3 ч. превращается в соответствующий пиразолилфениламин. В случае 2-метил и 2-фенилзамещённых 3-ацетилиндолов их гидразоны не были выделены, а образовывались соответствующие пиразолилфениламины.

Схема 17

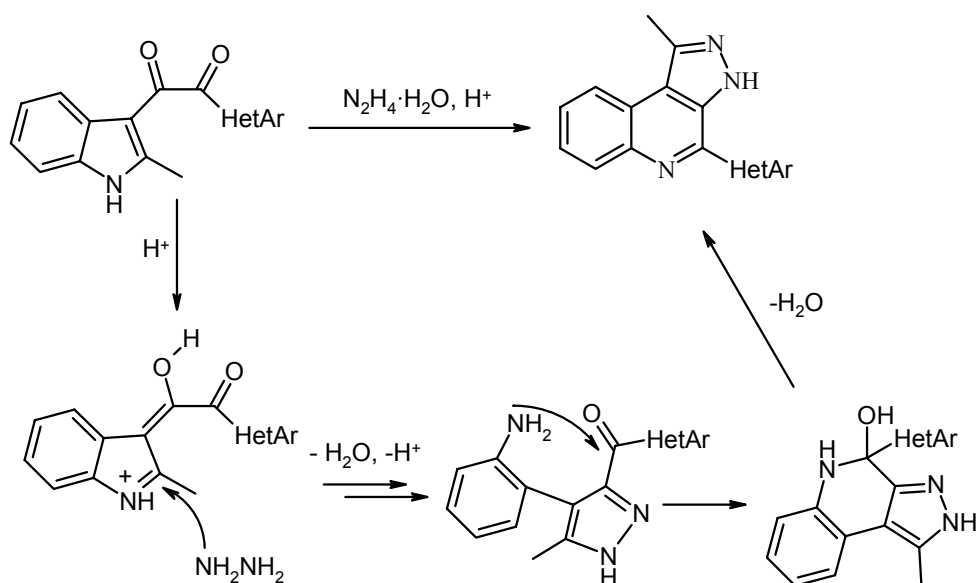


Нагреванием 3-бензоилиндолола²⁶³ и его 2-метилзамещённого с восьмикратным избытком гидразингидрата в присутствии эквимольного количества гидрохлорида гидразина в этаноле при 150-160°C в автоклаве были получены почти количественно соответственно 4-(*o*-аминофенил)-5-фенилпиразол и 3(5)-метил-4-(*o*-аминофенил)-5(3)-фенилпиразол.

Можно предположить, что образующийся в нашем случае 2-(5-гетароил-2*H*-пиразол-3-ил)фениламин претерпевает внутримолекулярную циклизацию, что приводит к образованию 3*H*-[3,4-*c*]хинолиновой системы. Для α -дикетонов **12** и **16** нами были использованы модифицированные условия реакции 3-бензоилиндолола²⁶³ с гидразингидратом.

На схеме 18 приведён один из возможных механизмов образования соединений **18a-c**.

Схема 18



В литературе ничего неизвестно о 3*H*-пиразоло[3,4-*c*]хинолинах в отличие от их 2*H*-изомеров: например, были получены 1-метил и 1-фенилзамещённые 4-метил-2-фенил-2*H*-пиразоло[3,4-*c*]хинолины²⁶⁴ перегруппировкой фенилгидразонов 2-метил и 2-фенилзамещённых 1-(3-индолил)пропан-1,2-дионов, происходящей при кипячении их

спиртового раствора в присутствии каталитических количеств соляной кислоты. Упомянутые гидразоны были получены косвенным путём: присоединением 2-метил- и 2-фенилиндола к соответствующему нитрилимину²⁶⁵.

Полученные 3*H*-пиразоло[3,4-*c*]хинолины **9a-c** были охарактеризованы спектрами ЯМР ¹H, в которых являются характерными сигналы “хинолиновых” протонов 6 и 9 в области 8.2-8.5 м.д, а также “пиразольного” метила в области 2.9 м.д. В масс-спектрах характерными являются сигналы ионов [M]⁺, а также фрагментные ионы, образовавшиеся в результате отщепления от молекулярного иона метильной группы, а также частицы H₂C=N-CH₂, характерной для алкилпиразолов.

Поскольку известный 3-метил-1*H*-пиразол находится в равновесии с его таутомером – 5-метил-1*H*-пиразолом, можно предположить существование равновесия 3*H*-пиразоло[3,4-*c*]хинолинов **9a-c** с их 2*H*-таутомерами, что, однако, требует дополнительных исследований.

Ввиду того, что нам не удалось получить озазоны α-дикетон индольного ряда, мы обратились к известному методу получения диарилацетиленов кипячением α-дикетон в растворе триэтилфосфита¹⁰.

Первоначально мы пытались получить 1:1 аддукт α-дикетона и триалкилфосфита. Нагревание смеси α-дикетона **15** с триэтилфосфитом при 60-70°C в течение 5.3 ч. привело к сложной смеси продуктов.

α-Дикетон **13** не реагирует с триэтилфосфитом при нагревании в диоксане при 90°C в течение 4 ч, тогда как при кипячении в *p*-ксилоле в течение 3 ч. образуется смесь продуктов.

Нагревание смеси 1,2-бис(2,5-диметил-3-тиенил)этандиона **2a** и триэтилфосфита при 90°C в течение 6 ч. неожиданно привело к 1,2-бис(2,5-диметил-3-тиенил)-2-гидроксиэтанону¹⁹⁹ (**1a**) с выходом 66.8%.

Попытка получения дигетарилацетилена без выделения 1:1 аддукта при нагревании 1,2-дикетона в 5-6 кратном избытке триалкилфосфита в случае 1,2-этандиона **16** неожиданно привела к 2-метилиндолу с выходом 49%. Кипячение α-дикетона **13** в 10-ти кратном избытке триметилфосфита в течение 2 ч. привело к осмолению.

Таким образом, на примере NH незамещённых α-дикетон индольного ряда **12**, **13** и **16** показана возможность получения ранее неизвестных 4-гетарилзамещённых 1-метил-3*H*-пиразоло[3,4-*c*]хинолинов. По-видимому, их ряд можно расширить, используя другие гетероциклические заместители.

3.2. Реакции циклоприсоединения с участием дитиенилацетиленов

В качестве модельного дигетарилацетилена был выбран 1,2-бис(2,5-диметил-3-тиенил)ацетилен¹⁹⁵ **4a**, для ароматического аналога которого – дифенилацетилена (толана) –

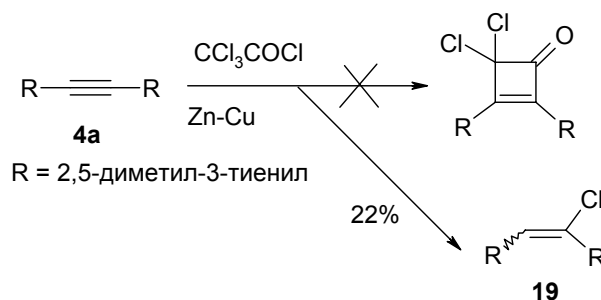
известно значительное число реакций, приводящих к циклическим продуктам – диарилэтенам (см. обзор, глава 1.2).

Попытка 1,3-диполярного циклоприсоединения нитрилоксида к ацетилену **4a** оказалась неудачной: при кипячении в присутствии хлоральдоксима бензальдегида и триэтиламина в эфирном растворе в течение 8 ч, а также при замене эфира на *n*-ксилол и кипячении в течение суток изоксазол не образуется. При кипячении 2,4-динитрофенилазида в присутствии ацетилена **4a** в *n*-ксилоле в течение 42 ч. были возвращены исходные реагенты. Иногда при синтезе тетразолов^{266, 267} из азидов и нитрилов используется давление. Однако проведение реакции в бензоле при давлении 10 кбар при 50°C в течение 21 ч. не привело к успеху. Осуществить циклоприсоединение к ацетилену **4a** азометинилида, полученного из N-оксида диметилэтиламина⁶⁵ действием ЛДА в растворе ТГФ, также не удалось: был возвращен исходный ацетилен **4a**.

Попытка проведения реакции Дильса-Альдера с “обращенными” электронными требованиями между гекса-2,4-диендинитрилом и ацетиленом **4a** в толуольном растворе при давлении 10 кбар в течение 30 ч. оказалась безуспешной. Не привело к успеху и кипячение ацетилена **4a** в присутствии 3,6-дифенил[1,2,4,5]тетразина в бензоле в течение 11 ч. с последующим кипячением в течение 19 ч. в псевдокумоле.

Присоединение к ацетилену **4a** дихлоркетена¹³⁸, образующегося *in situ* из трихлорацетилхлорида и цинк-медной пары, не привело к желаемому продукту [2+2]-циклоприсоединения; наряду с частичным возвратом исходного ацетилена было отмечено образование, в результате присоединения к последнему хлороводорода, 1,2-бис(2,5-диметил-3-тиенил)-1-хлорэтилена (**19**) (выход ~22%), который, по-видимому, возникает при обработке реакционной смеси (схема 19).

Схема 19



Попытка присоединения S₂Cl₂ к ацетилену **4a** в растворе ДМФА с целью синтеза дивинилсульфида¹⁸⁵, привела к возврату исходного, а в хлористом метиле образуется хлорэтилен **19** с выходом 37%.

При кипячении смеси трибутилфосфина, сероуглерода и ацетилена **4a** в присутствии бензальдегида в растворе ТГФ вместо ожидаемого - по аналогии с данными работы¹⁸⁴ для толана - 2-арилиден-1,3-дитиола были возвращены исходные реагенты.

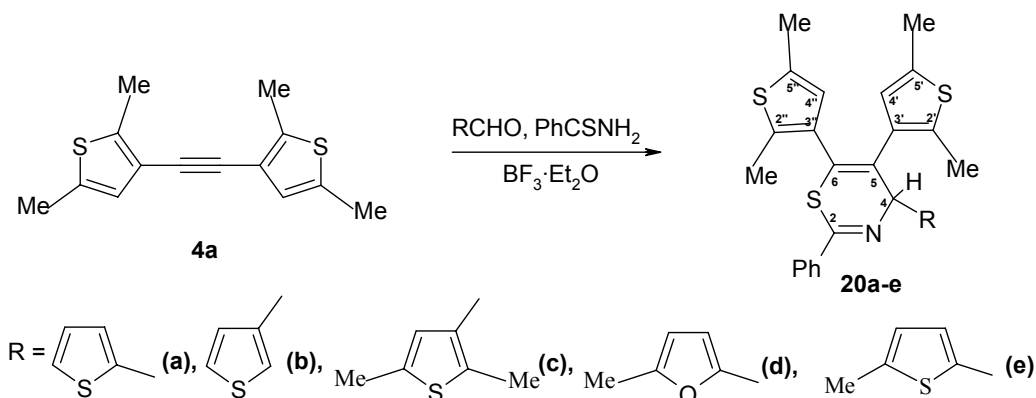
Кипячение смеси метил-2-иодбензоата с ацетиленом **4a** в присутствии хлорида лития и карбоната натрия в ацетонитриле в течение 145 ч по известной для толана методике¹²¹ с целью синтеза замещенного α -пирона, также не привело к успеху.

Тетрафенилцирконациклопентадиен⁹⁴ является предшественником ряда циклических диарилэтенов (см. литературный обзор, раздел 1.2.3). Нами была проведена попытка синтеза его аналога из ацетилена **4a** и дициклопентадиенилдибутилциркония, однако был выделен только исходный ацетилен **4a**.

Вероятно, реакционная способность ацетилена **4a** снижена по сравнению с толаном из-за стерических затруднений, создаваемых четырьмя метильными группами.

Предложенный нами подход для получения дигетарилэтенов с помощью реакций циклоприсоединения к дигетарилацетиленам был реализован на примере реакций ацетилена **4a** с тиобензамидом и рядом гетероароматических альдегидов, катализируемых эфиром трёхфтористого бора, которые привели к 4-гетарил-5,6-ди(2,5-диметил-3-тиенил)-2-фенил-4H-1,3-тиазинам **20a-e** (схема 20).

Схема 20



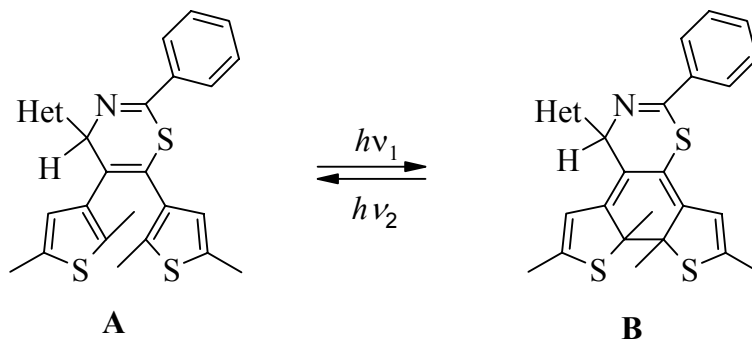
Подобная реакция описана для толана¹³⁶ и представляет собой процесс полярного [4+2]-циклоприсоединения.

Реагенты – ацетилен **4a**, тиобензамид, альдегид и эфират трёхфтористого бора – были взяты в соотношении 1: 1: 1: 2. При увеличении количества кислоты Льюиса процессы осмоления ускоряются, и выход целевого продукта снижается, тогда как при уменьшении количества кислоты Льюиса до <2 молей реакция не идёт. При понижении температуры до 5-10°C реакция идёт очень медленно.

Для потенциально фотохромных дигетарилэтенов **20a-e** было проведено спектрально-кинетическое исследование. Согласно спектральным характеристикам (рис. 1–7 и табл. 3),

как открытая, так и замкнутая формы соединений **20a–e** характеризуются более коротковолновыми полосами поглощения по сравнению, в частности, с 1,2-дитиенилзамещенными гексафторциклопентенами¹⁹² (схема 21).

Схема 21



В спектрах диарилэтенов **20c** и **20d** (рис. 3, 4) отсутствуют четко выраженные полосы поглощения циклической формы, причем последние деформируются с увеличением времени облучения.

Рис. 3. Спектры поглощения тиазина **20a** в толуоле до (1) и после последовательного (2, 3) УФ облучения.

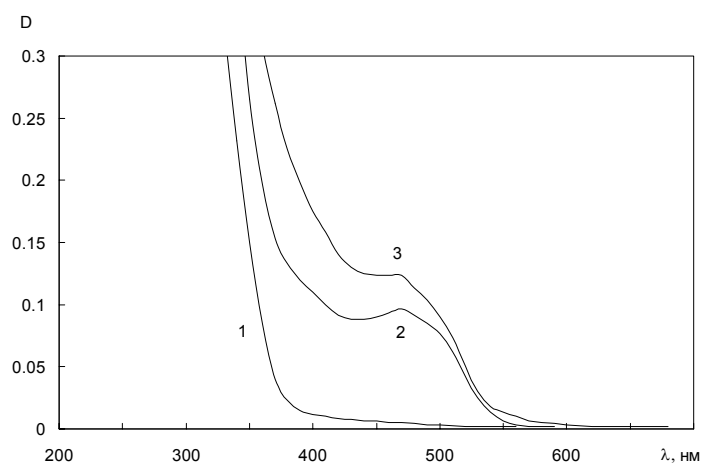
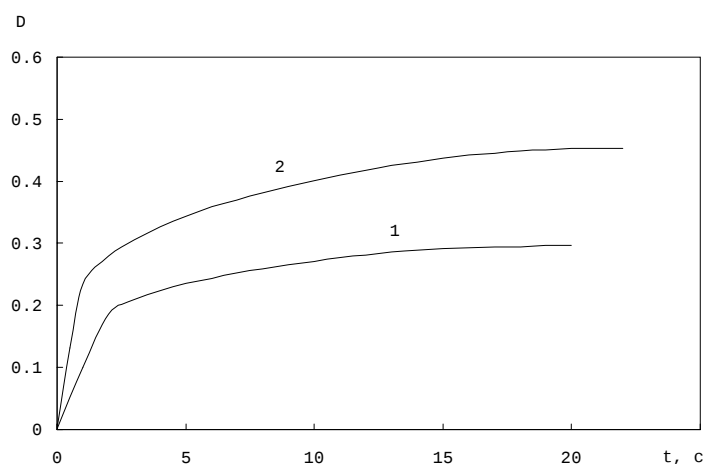
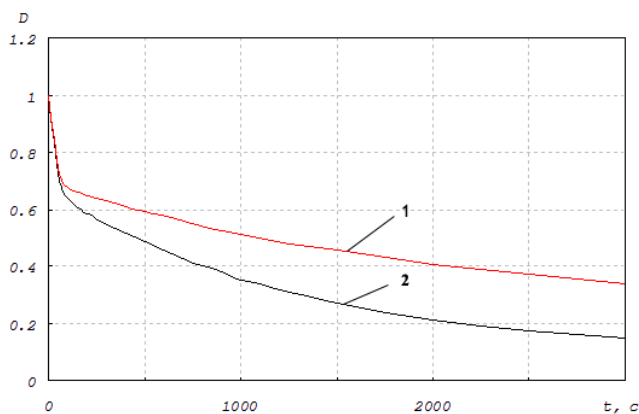


Рис. 4. Кинетика фотоокрашивания раствора диарилэтена **20a** (1) и **20e** (2) в толуоле под действием излучения 313 нм.



Кинетика процессов фотоокрашивания (рис. 4) и фотообесцвечивания (рис. 5) соединения **20a** не имеет экспоненциального характера, а содержит две составляющих, характеризующих сложность фотохромного превращения. Судя по величине фотоиндуцированной оптической плотности в максимуме полосы поглощения циклической формы (табл. 3), светочувствительность соединений **20a-e** невелика, и потому степень превращения открытой формы этих соединений при облучении в замкнутую форму (табл. 3) невелика.

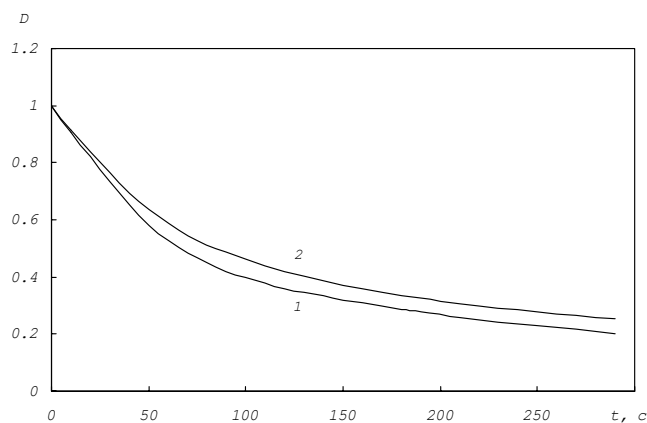
Рис. 5. Кинетика фотообесцвечивания соединения **20e** (1) и **20a** (2) в толуоле.



Синтезированные соединения характеризуются высокой термической стабильностью циклической формы, которая не изменяет величины фотоиндуцированной оптической плотности после 30 дней хранения в темноте (табл. 3).

Кинетика фотодегградации соединения **20a** представлена на рис. 6 (см. также табл. 3). Отметим, что скорость фотодегградации возрастает с увеличением полярности растворителя при переходе от толуола к ацетонитрилу.

Рис. 6. Кинетика фотодегградации раствора диарилэтена **20a** (1) и **20e** (2) в толуоле под действием нефльтрованного излучения ртутной лампы типа ДРШ-250.



На рис. 7 - 9 представлены УФ-спектры соединений **20b-d**. В спектрах диаризетенов **20c** и **20d** (рис. 8, 9) нет четко выраженных полос поглощения циклической формы, причем последние деформируются с увеличением длительности облучения.

Рис. 7. Спектры поглощения диарилэтена **20b** в толуоле, полученные до (1) и в результате последовательного УФ-облучения светом 313 нм (2-5).

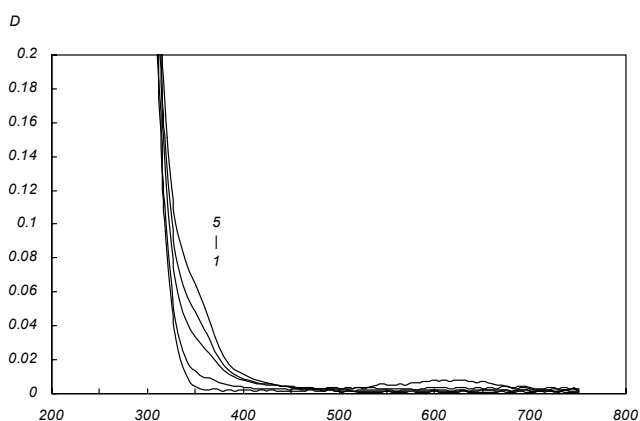


Рис. 8. Спектры поглощения диарилэтена **20c** в толуоле, полученные до (1) и в результате последовательного УФ-облучения светом 313 нм в течение 1 мин (2), 2 мин (3), 10 мин (4), 20 мин (5) и 30 мин (6).

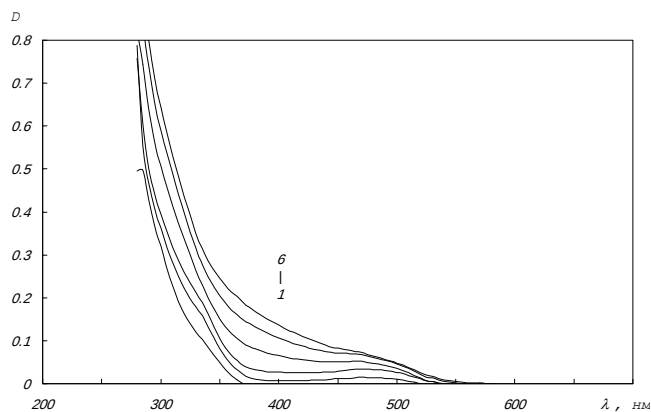
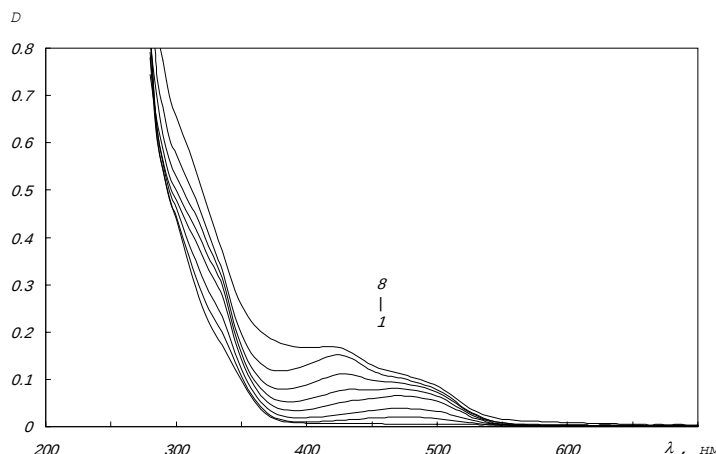
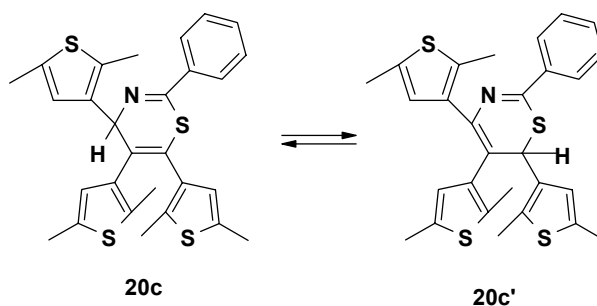


Рис. 9. Спектры поглощения диарилэтена **20d** в толуоле, полученные до (1) и в результате последовательного УФ-облучения светом 313 нм в течение 15 с (2), 0,5 мин (3), 2 мин (4), 4 мин (5), 8 мин (6), 16 мин (7) и 30 мин (8).



Для соединений **20b-d** (рис. 7-9) и **20d** наблюдается низкая скорость фотоокрашивания, возрастающая в ряду **20b** < **20c** < **20d**. Интересной особенностью системы **20c** является то, что кинетика его фотоокрашивания имеет две составляющих. Это может быть следствием существования двух изомерных открытых форм, образующихся в результате прототропной изомеризации 4*H*-тиазина **20c** в 6*H*-тиазин **20c'** (схема 21), причем последний для перехода в закрытую форму должен предварительно превратиться в 4*H*-тиазин **20c**.

Схема 21



Возможно, с тем же связана и низкая эффективность рециклизации диарилэтена **20c**.

Синтезированные соединения характеризуются высокой термической стабильностью циклической формы, которая не изменяет фотоиндуцированную оптическую плотность после 30 дней хранения в темноте. Скорость фотодеградации возрастает с увеличением полярности растворителя при переходе от толуола к ацетонитрилу.

Таблица 3

*Спектрально-кинетические параметры производных тиазина 20a–e в толуоле**

Соединение	$\lambda_{\text{max}}^{\text{A}}$, нм	$\lambda_{\text{max}}^{\text{B}}$, нм	$D_{\text{max}}^{\text{фот}}$
20a	<350	470	0.30
20b**	<350	—	—
20c	<300	410, 470	0.25
20d	<300	425	0.65
20e	<350	470	0.45

* $\lambda_{\text{max}}^{\text{A}}$ и $\lambda_{\text{max}}^{\text{B}}$ – максимумы полос поглощения открытой **A** и циклической **B** форм соответственно;

D_{max} – фотоиндуцированная оптическая плотность в максимуме полосы поглощения циклической формы **B**.

** Для соединения **20b** замкнутая форма имеет в видимой области широкую полосу с $D_{\text{max}}^{\text{фот}} < 0.01$, что не позволяет точно определить значение $\lambda_{\text{max}}^{\text{B}}$.

Таким образом, нами были получены первые представители ранее неизвестных 4-гетарилзамещённых 5,6-ди(2,5-диметил-3-тиенил)-2-фенил-4*H*-1,3-тиазинов, имеющих этеновый мостик в составе 4*H*-1,3-тиазинового кольца. Анализ представленных спектрально-кинетических характеристик показывает, что синтезированные соединения проявляют фотохромные свойства. Они характеризуются умеренной светостабильностью и термической необратимостью фотохромных превращений.

ГЛАВА 4. СИНТЕЗ ДИТИЕНИЛЭТЕНОВ С ПОМОЩЬЮ ВНУТРИ- И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОНДЕНСАЦИЙ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЯДА ТИОФЕНА ПО МАК-МУРРИ (ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ)

Данная глава посвящена реализации второго и третьего подходов к синтезу новых фотохромных дигетарилэтенон, о которых говорилось ранее во введении.

Второй подход использует принцип построения фотохромных дигетарилэтенон, основанный на получении ключевого исходного соединения, в котором два гетарильных остатка соединены функционализированным ациклическим фрагментом, чаще всего α,ω -дигетароилалкана, с последующей циклизацией с образованием циклического этенового фрагмента.

Третий подход заключается в синтезе новых тетратиенилэтенон, являющихся потенциальными фотохромными соединениями, привлекательными в силу невозможности протекания *цис-транс*-изомеризации, происходящей при фотооблучении *цис/транс*-алкенов, что исключает построение этенового мостика в составе цикла.

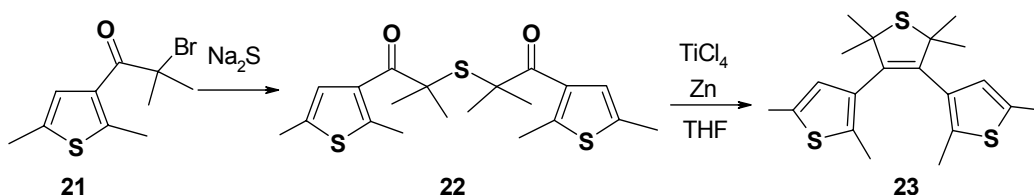
4.1. Внутримолекулярная конденсация 2,2,4,4-тетраметил-2,4-бис(2,5-диметил-3-тиенил)-3-тиапентан-1,5-диона по Мак-Мурри

Реакция Мак-Мурри, представляющая собой восстановительное сочетание карбонильных соединений под действием реагентов на основе соединений низковалентного титана (см. обзоры^{268,269}), неоднократно использовалась в своем внутримолекулярном варианте для превращения α,ω -дитиенилалканон и их полифторзамещенных в фотохромные дитиенилэтены с перфторциклопентеновым и циклоалкеновым фрагментами^{270,271}. Описан также синтез фотохромного 3,4-бис(2,5-диметил-3-тиенил)-2,5-дигидротиофена циклизацией по Мак-Мурри 1,3-бис(2,5-диметил-3-теноил)-2-тиапропана^{272,273}. Продукт получен с выходом всего 11% и отличается низкой фотостабильностью.

Полагая, что одной из причин его фотодеградации может быть перемещение двойной связи C=C в дигидротиофеновом фрагменте, мы попытались по сходной схеме 22 получить соединение с двумя четвертичными атомами углерода в 2,5-дигидротиофеновом цикле – 3,4-бис(2,5-диметил-3-тиенил)-2,2,5,5-тетраметил-2,5-дигидротиофен (**23**) – по приведенной ниже схеме 26, сходной с использованной в работах^{272,273} для синтеза 3,4-бис(2,5-диметил-3-тиенил)-2,5-дигидротиофена, не содержащего метильных групп в дигидротиофеновом фрагменте. Несмотря на внешнюю простоту, реализация этой схемы встречает затруднения,

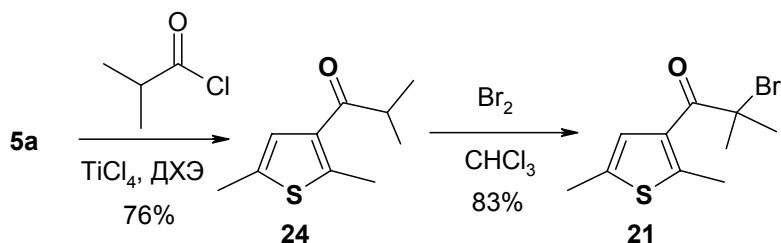
обусловленные прежде всего необходимостью введения заместителя в α -положение боковой цепи к третичному атому углерода при получении соединений **21** и **22**.

Схема 22



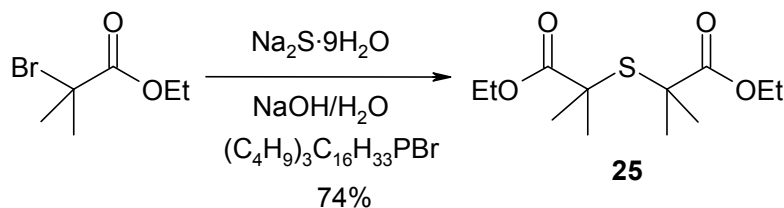
Синтез бромкетона **21** ацилированием 2,5-диметилтиофена по Фриделю-Крафтсу действием доступного бромангидрида α -бромизомасляной кислоты, как хорошо известно для подобных случаев, осложняется дегидробромированием и изомеризацией. Нам удалось минимизировать нежелательные процессы при использовании в качестве конденсирующего агента четыреххлористого титана, однако выход кетона **21** был невысоким. Оптимальным оказался двухстадийный синтез кетона **21** по схеме 23: ацилирование 2,5-диметилтиофена изобутироилхлоридом в присутствии TiCl_4 с последующим бромированием полученного 3-изобутироил-2,5-диметилтиофена (**24**) в боковую цепь.

Схема 23



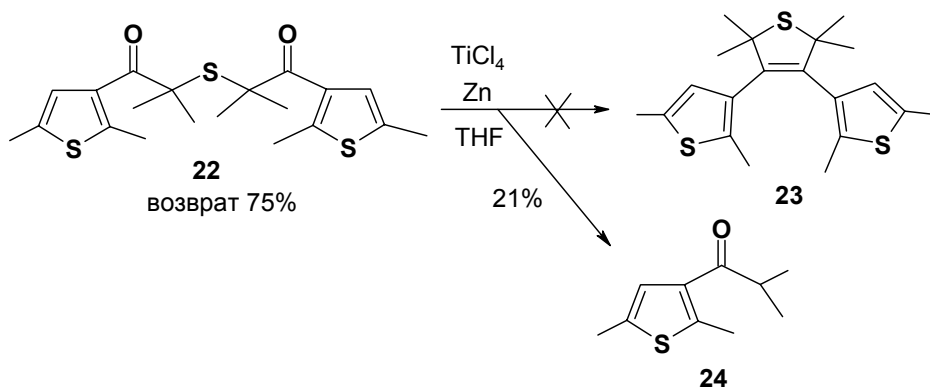
Условия синтеза сульфида **22** были отработаны на примере его аналога – диэтилового эфира α,α' -тиобисизомасляной кислоты (**25**), для которого описаны оптимизированные условия получения взаимодействием соответствующего бромэфира с гидросульфидом натрия в неполярном растворителе – бензоле^{274,275}. К сожалению, этот синтез оказался весьма трудоемким, длительным и к тому же неудобным из-за необходимости использования сероводорода для получения NaSH , а выход модельного сульфидоэфира **25** не превышал 20%. Не привели к успеху и попытки применить такой катализатор фазового переноса, как полиэтиленгликоль, который недавно был использован в синтезе диацилдисульфидов²⁷⁶.

Резко повысить выход упомянутого эфира **25** (до 74%) удалось при проведении реакции этилового эфира α -бромизомасляной кислоты (схема 24) с нонагидратом сульфида натрия в условиях межфазного катализа – в присутствии бромид трибутилгексадецилфосфония (БТФ), хорошо зарекомендовавшего себя при синтезе ряда первичных и вторичных диалкил и арилалкилсульфидов²⁷⁷, а также диацилсульфидов²⁷⁸.



В тех же условиях сульфид **22** был получен с выходом 77%. Вероятно, использование именно БТФ является решающим фактором, обеспечивающим общий характер синтеза ди(*трет*-алкил)сульфидов в условиях межфазного катализа.

При попытке проведения заключительной стадии (схема 25) – реакции Мак-Мурри (реагент $\text{TiCl}_4/\text{Zn}^{272}$) – целевой продукт **23** не был обнаружен, но был возвращен исходный сульфид **22** (возврат 75%), и с выходом 21% получен продукт восстановительной десульфуризации последнего – тиофен **24**.

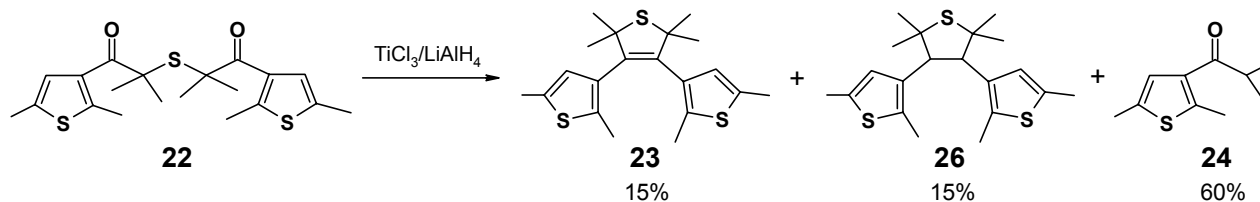


Таким образом, при проведении реакции Мак-Мурри действием порошка цинка в присутствии TiCl_4 идет необычная для этой реакции восстановительная десульфуризация. Отметим, что выход 3,4-бис(2,5-диметил-3-тиенил)-2,5-дигидротиофена, описанный в работе²⁷², составляет всего 11%, причем о других продуктах не сообщается. При этом в статье тех же авторов²⁷³ сообщается, что даже столь низкий выход достигается лишь при проведении циклизации 1,3-бис(2,5-диметил-3-теноил)-2-тиапропана по Мак-Мурри действием системы TiCl_4/Zn в присутствии пиридина (в противном случае получают лишь следы указанного замещенного дигидротиофена). Наша попытка провести циклизацию сульфида **22** в присутствии пиридина успеха не имела: результаты не отличались от описанных выше.

Полной конверсии сульфида **22** (схема 26) удалось достичь лишь при генерации реагента из безводного TiCl_3 действием LiAlH_4 . При этом методом ЯМР ^1H обнаружены тиофен **24** (~60%) и смесь (~1:1) двух соединений, по-видимому, тиофена **23** и 2,2,5,5-

тетраметил-3,4-бис(2,5-диметил-3-тиенил)тетрагидротиофена (**26**) (по ~15%), а также ~10% неидентифицированных примесей.

Схема 26

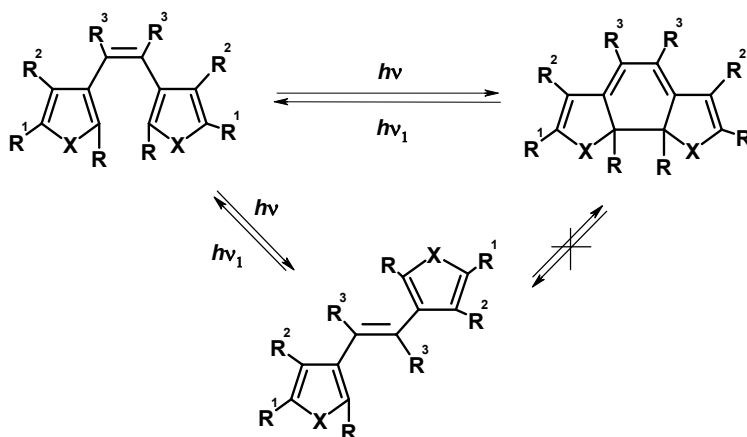


Возможно, и в условиях, описанных в работах^{272,273}, также имела место десульфуризация с образованием 3-ацетил-2,5-диметилтиофена, а низкий выход целевого продукта, как и отсутствие образования соединения **23** в наших опытах, объясняется более низкой скоростью конкурирующей с десульфуризацией конденсации по Мак-Мурри, что можно объяснить экранированием реакционных центров – карбонильных групп – объемистыми заместителями. Следует подчеркнуть, что при отсутствии сульфидного фрагмента образование пятичленного цикла по реакции Мак-Мурри идет гладко и соответствующие продукты – 1,2-бис(2,5-диметил-3-тиенил)циклопентен и 1,2-бис(2,5-диметил-3-тиенил)гексафторциклопентен – получают с высокими выходами^{279,280}.

4.2. Синтез и фотохромные свойства тетракис(3,5-диметил-2-тиенил- и тетракис(2,5-диметил-3-тиенил)этиленов межмолекулярной конденсацией замещенных 3- и 2-тиофенкарбальдегидов по Мак-Мурри

Обращаясь к схеме 27, легко видеть, что если один или оба заместителя R^3 в молекулах три- или тетрагетарилэтиленов являются гетарилами, то процесс *цис-транс*-изомеризации является вырожденным и не приводит к потере такими соединениями способности к фотоциклизации.

Схема 27



В связи с этим мы разработали синтез тетракис(3,5-диметил-2-тиенил)этилена (**27**) и тетракис(2,5-диметил-3-тиенил)этилена (**28**) и получили результаты первичной оценки их фотохромных свойств.

Синтез соединений **27** и **28** был осуществлен из соответствующих кетонов **29** и **30** по реакции Мак-Мурри. Исходные кетоны получены последовательностью реакций формилирования 2,4- и 2,5-диметилтиофенов, окисления альдегидов до кислот **31**, **32**, которые были превращены в хлорангидриды, а последние далее были использованы для ацилирования ранее названных диметилтиофенов (схемы 28 и 29).

Схема 28

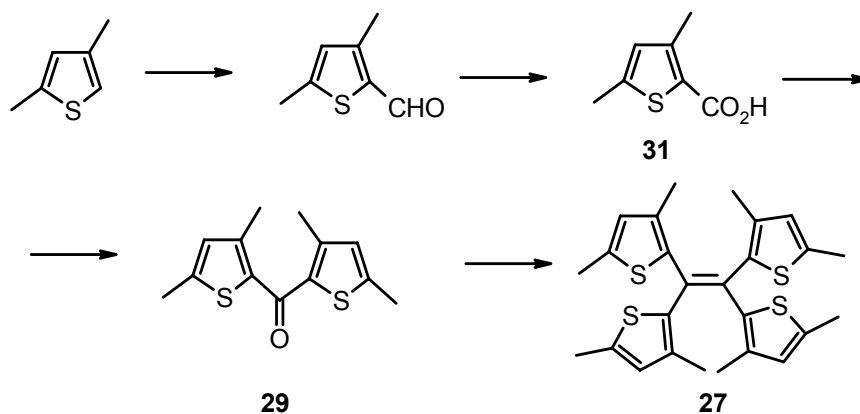
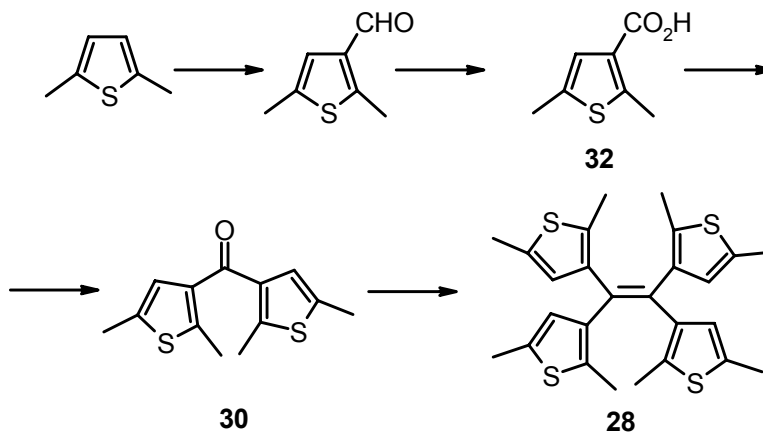


Схема 29



Описано получение с помощью реакции Мак-Мурри нефотохромного тетра(2-тиенил)этилена²⁸¹. Однако получение целевых соединений **27** и **28** потребовало тщательной отработки условий реакции.

При генерации низковалентного титанового реагента в системе $\text{TiCl}_4\text{-Zn}$ из бис(3,5-диметил-2-тиенил)кетона (**29**) нами был получен с выходом 65% только продукт дальнейшего восстановления – тетракис(3,5-диметил-2-тиенил)этан (**33**), а из бис(2,5-диметил-3-тиенил)кетона (**30**) – смесь этилена **28** и тетракис(2,5-диметил-3-тиенил)этана (**34**) в соотношении, близком к 1:1, с суммарным выходом 40%.

Использование системы $\text{TiCl}_3\text{-LiAlH}_4$ для генерации низковалентного титанового реагента в случае кетонов **29** и **30** привело к получению смесей, содержавших соединения **27** + **33** и **28** + **34** в соотношениях 3:1 и 6:1 соответственно, из которых были выделены целевые продукты – тетракис(3,5-диметил-2-тиенил)этилен (**27**) и тетракис(2,5-диметил-3-тиенил)этилен (**28**).

Была проведена оценка фотохромных и флуоресцентных свойств соединений **27** и **28**. Полученные результаты приведены в табл. 4 и на рис 10-11.

Таблица 4.

*Фотохромные и флуоресцентные свойства соединений **27** и **28***

(растворы в ацетонитриле с концентрацией $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

Соединение	λ_A , нм	D_A	λ_B , нм	D_B	Длительн. облучения, мин	λ_{Fl}^A , нм	I_{Fl}^A , отн. ед.	$\Delta\lambda$, нм
27	290 385	1.4 0.97			5	330 530	0.75 0.2	40 145
28	320	0.9	450	0.15	3	400	0.95	80

Рис. 10. Электронные спектры поглощения раствора соединения **27** в ацетонитриле при 298 К для слоя толщиной 1 см: 1 – исходный; 2 – после облучения светом с $\lambda = 368$ нм 2 мин; 3 – после облучения 5 мин.

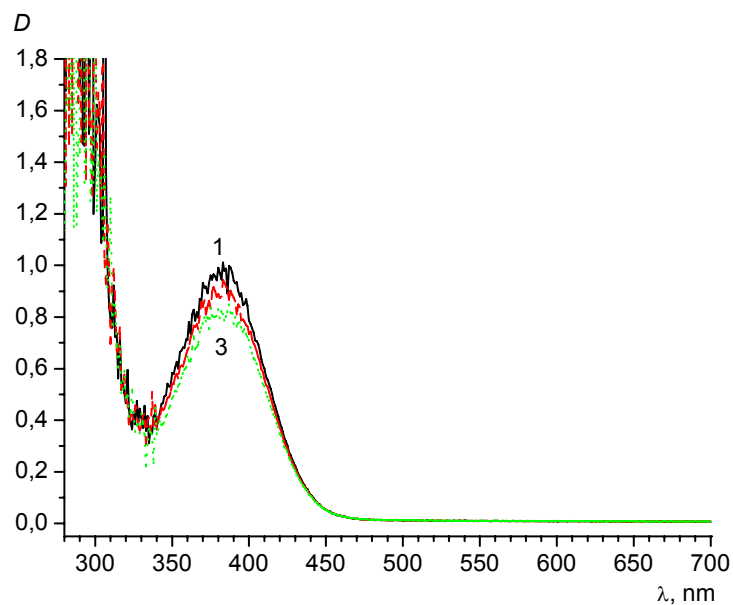
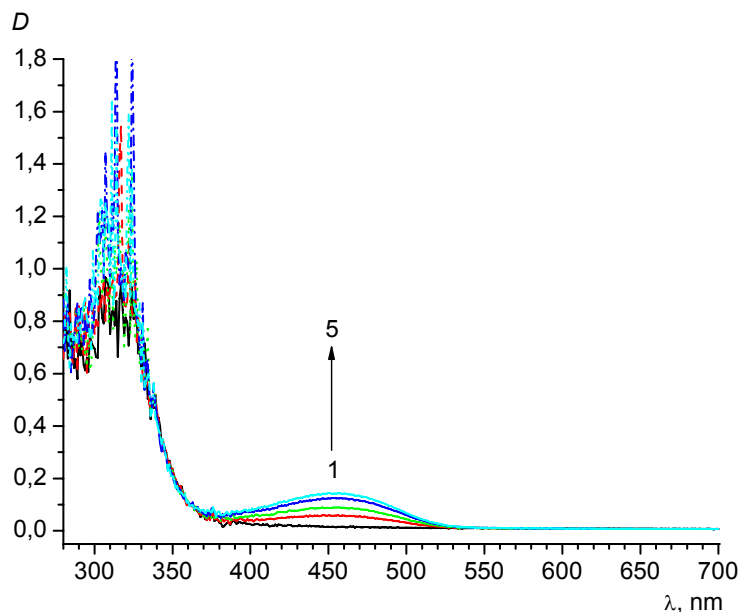
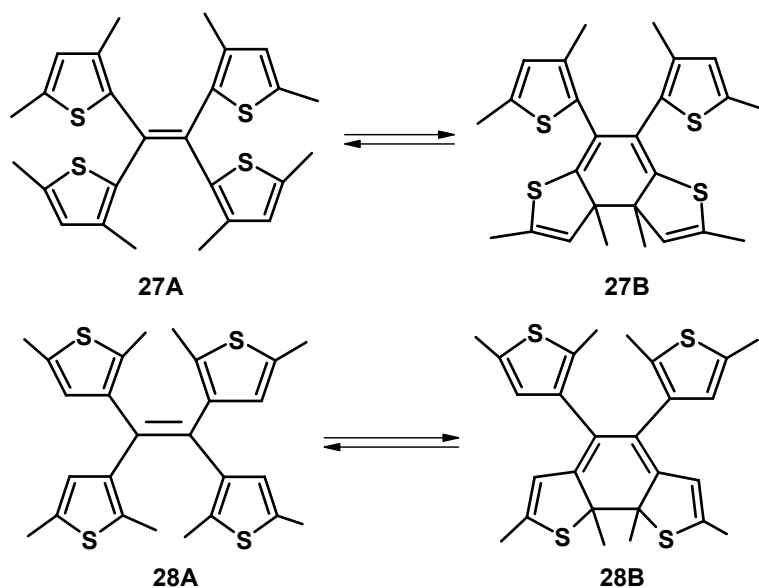


Рис. 11. Электронные спектры поглощения раствора соединения **28** в ацетонитриле при 298 К для слоя толщиной 1 см: 1 – исходный; 2 – после облучения светом с $\lambda = 321$ нм 0.5 мин; 3 – после облучения 1 мин; 4 – после облучения 2 мин; 5 – после облучения 3 мин.



Соединение **27** не проявляет фотохромных свойств: при попеременном облучении светом с длиной волны 368 и 321 нм новые полосы поглощения в видимой области спектра не появлялись, положение и форма имевшейся до облучения полосы поглощения с $\lambda = 385$ нм не изменялись, хотя величина оптической плотности последней уменьшалась или увеличивалась пропорционально длительности и длине волны облучения. Соединение **27** флуоресцирует (две полосы с максимумами испускания $\lambda_{\text{Fl}}^{\text{A}} = 330$ и 530 нм). Соединение **28** обладает как фотохромными (закрытая форма с максимумом поглощения при 450 нм), так и флуоресцентными свойствами (полоса в области 400 нм).

Причины отсутствия фотохромизма у соединения **27** требуют дополнительного изучения. Пока можно высказать предположение, что это связано с недостаточной эффективностью сопряжения в ди(винилтио)бутадиеновом фрагменте $\text{C}=\text{C}-\text{S}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{S}-\text{C}=\text{C}$ закрытой формы **27B** (схема 30), которая должна была бы получиться из α -тиенилзамещенного этилена **27A**, по сравнению с октатетраеновым фрагментом формы **28B** $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$, образующимся в случае β -тиенилзамещенного этилена **28A**.



Возможно также, что для образования новой связи С–С при переходе соединения **27A** в **27B** требуется большее количество энергии $h\nu$, чем передается при облучении с данной (минимально возможной) длиной волны.

Таким образом, на примере тетратиенилэтилена **28** показана возможность получения тетратиенилэтенов - фотохромных систем нового типа.

ГЛАВА 5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

5.1. Ацилирование гомологов тиюфена (к разд. 2.1)

Продукты ацилирования 2-метил- и 2,5-диметилтиюфена разделяли хроматографией на колонке (диаметр 2, высота 30 см), заполненной ~80 мл силикагеля Merck (0.063 – 0.200 меш), элюент петролейный эфир (т. кип. 40-70°C) – этилацетат, 20:1 (а), 15:1 (б), 10:1 (в). Температуры плавления определяли на столике Кофлера и не корректировали.

2,5-Диметилтиюфен получили по методу²⁸² нагреванием ацетонилацетона с P_4S_{10} . $T_{\text{кип}} = 136-137^\circ\text{C}$.

4-Хлорметил-2-тиюфенкарбальдегид получен по способу²⁸³ хлорметилированием 2-тиюфенальдегида действием параформа в присутствии $AlCl_3$. $T_{\text{кип}} = 108-110^\circ\text{C} / 2 \text{ мм рт. ст.}$

2,4-Тиюфендикарбальдегид синтезирован по методике²⁸⁴ разложением в уксусной кислоте соли, полученной реакцией 4-хлорметил-2-тиюфенкарбальдегида с гексаметилентетрамином.

2,4-Диметилтиюфен получен из 2,4-тиюфендикарбальдегида²⁸⁵ по Хуан-Минлону.

Ацилирование 2-метилтиюфена оксалилхлоридом

К суспензии 3.34 г (25 ммоль) $AlCl_3$ в 10 мл 1,2-дихлорэтана (ДХЭ) при температуре около -20°C последовательно прибавляют по каплям раствор 0.71 г (5.6 ммоль) оксалилхлорида в 5 мл дихлорэтана, а также раствор 1.20 г (12.2 ммоль) 2-метилтиюфена **5с** и 0.88 г (11 ммоль) пиридина в 5 мл ДХЭ. Смесь выдерживают 10 мин при -20°C , далее поднимают за 20 мин температуру до 0°C и выливают массу на лёд. Продукты экстрагируют хлористым метиленом, экстракт промывают водой до нейтральной реакции и сушат над $MgSO_4$. Остаток после отгонки растворителя (1.7 г масла с кристаллами) очищают хроматографированием на SiO_2 (элюент а) и получают 0.83 г (59.4 %) 1,2-бис(5-метил-2-тиенил)этандиона **2с**. $T_{\text{пл}} = 80-82^\circ\text{C}$ (т. пл.⁶ 86-87°C). Спектр 1H ЯМР ($CDCl_3$), δ (J, Гц): 2.60 (6H, с, 2 Me); 6.87 (2H, д, J = 4, 4-H и 4'-H); 7.86 (2H, д, J = 4, 3-H и 3'-H).

Ацилирование 2,5-диметилтиюфена оксалилхлоридом

А (оп. 1, табл. 1). К взвеси 1.19 г (8.9 ммоль) $AlCl_3$ в 5 мл ДХЭ при -20°C добавляют 0.36 мл (4.4 ммоль) пиридина в 5 мл ДХЭ, затем 1.00 г (8.9 ммоль) 2,5-диметилтиюфена **5а** в 5 мл ДХЭ. К полученной смеси при той же температуре за 40 мин прибавляют по каплям 0.68 г (5.35 ммоль) оксалилхлорида в 5 мл ДХЭ. Температуру реакционной массы поднимают за 70 мин до 5°C и выливают её на лёд. Органический слой отделяют, а водный – экстрагируют хлороформом. Объединенный органический слой и экстракт промывают водой, водным

раствором соды, водой до нейтральной реакции и сушат над MgSO_4 . После отделения осушителя и упаривания хлороформа получают 1.01 г вязкого масла, из которого хроматографированием на SiO_2 (элюент в) последовательно выделяют 0.56 г дикетона **2a** (выход на тиофен **5a** 47%), 0.09 г продукта **6** (7.5%), 0.10 г (7.5%) соединения **7** и 0.28 г неидентифицированной смеси (остаток после упаривания последнего элюата).

1,2-Бис(2,5-диметил-3-тиенил)этандион (2a)

$T_{\text{пл}} = 64.5\text{--}65.5^\circ\text{C}$ (этанол). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ : 2.38 (6H, с, 2 Me); 2.73 (6H, с, 2 CH_3); 6.92 (2H, с, 2 H_{Het}). Найдено, %: C 60.55; H 5.20; S 22.71. $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}_2$. Вычислено, %: C 60.40; H 5.07; S 23.03.

4-Гидрокси-2,6,8,8b-тетраметил-5,8b-дигидробензо[2,1-b:3,4-c]дитиофен-5-он (6)

$T_{\text{пл}} = 123\text{--}124^\circ\text{C}$. ИК-спектр (CHCl_3 , ν , cm^{-1}): 3428 (OH), 1612 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ^1H ЯМР, δ , м.д.: 1.82 (3H, с, 8b-Me); 2.19 (3H, с, 2-Me); 2.43 (3H, с, 8-Me); 2.74 (3H, с, 6-Me); 6.31 (1H, с, 3-H); 6.85 (1H, с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 13.43 (8-Me); 15.39 (6-Me); 18.02 (2-Me); 36.87 (8b-Me); 58.88 ($\text{C}_{(8b)}$); 115.65 ($\text{C}_{(3)}$); 127.61 ($\text{C}_{(6)}$); 129.66 ($\text{C}_{(8)}$); 138.82 ($\text{C}_{(8a)}$); 140.33 ($\text{C}_{(2)}$); 143.40 ($\text{C}_{(3a)}$); 146.96 ($\text{C}_{(5a)}$); 150.63 ($\text{C}_{(4)}$); 177.71 (CO). Найдено, %: C 60.16; H 5.02; S 22.21. $[\text{M}]^+ = 278$. $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}_2$. Вычислено, %: C 60.40; H 5.07; S 23.03. $M = 278.39$.

7-(2',5'-Диметил-3'-тиенил)-1,3,5a,7-тетраметил-4,5,5a,7,8,8a-гексагидробензо[1,2-c:3,4-b]дитиофен-4,5-дион (7)

$T_{\text{пл}} = 160\text{--}162^\circ\text{C}$ (из бензола). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 1.55 (6H, с, 5a-Me и 7-Me); 2.03 (1H, дд, $^2J = 13.4$, $^3J_I = 11.1$, 8- H_A); 2.36 (3H, с, 5'-Me), 2.38 (3H, с, 1-Me); 2.42 (3H, с, 2'-Me); 2.75 (3H, с, 3-Me); 3.01 (1H, дд, $^2J = 13.4$, $^3J_2 = 4.9$, 8- H_M); 3.62 (1H, дд, $^3J_2 = 11.1$, $^3J_I = 4.9$, 8a- H_X); 6.74 (1H, с, 4'-H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.): 12.48 (1-Me); 14.88 (5'-Me); 15.15 (2'-Me); 15.59 (3-Me); 24.45 (5a-Me); 31.17 (7-Me); 50.12 ($\text{C}_{(8)}$); 52.71 ($\text{C}_{(8a)}$); 56.60 ($\text{C}_{(7)}$); 65.43 ($\text{C}_{(5a)}$); 124.82 ($\text{C}_{(4')}$); 130.90 ($\text{C}_{(1)}$); 131.22 ($\text{C}_{(2')}$); 131.60 ($\text{C}_{(3a)}$); 134.12 ($\text{C}_{(5')}$); 134.60 ($\text{C}_{(8b)}$); 142.10 ($\text{C}_{(3')}$); 152.10 ($\text{C}_{(3)}$); 177.40 ($\text{C}_{(4)}=\text{O}$); 195.73 ($\text{C}_{(5)}=\text{O}$). Найдено, %: C 61.52; H 5.83; S 24.21. $[\text{M}]^+ = 390$. $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{S}_3$. Вычислено, %: C 61.50; H 5.68; S 24.63. $M = 390.59$.

Б (оп. 7, табл. 1). К взвеси 1.19 г (8.9 ммоль) AlCl_3 в 2 мл гептана при -22°C последовательно прибавляют по каплям 1.00 г (8.9 ммоль) 2,5-диметилтиофена **5a** в 2 мл гептана и 0.68 г (5.35 ммоль) оксалилхлорида в 5 мл гептана в течение 40 мин. Температуру поднимают за 10 мин до -10°C , перемешивают при этой температуре 4 ч 42 мин и выдерживают реакционную смесь ~15 ч при -18°C . Затем к реакционной массе добавляют 5 мл ДХЭ, смесь перемешивают 50 мин при -10°C , поднимают температуру до -5°C за 20 мин, перемешивают при этой температуре 40 мин, выдерживают смесь 3 ч 30 мин при -1°C и ~15

ч при -18°C , после чего выливают на лёд, обрабатывают, как описано в методике А и получают 1.18 г вязкого масла, из которого колоночной хроматографией (элюент в) выделяют 0.35 г дикетона **2a** (выход на тиофен **5a** 30%), 0.17 г (14%) соединения **6**, 0.20 г (15%) соединения **7** и 0.23 г смеси продуктов.

В (оп. 9, табл. 1). К перемешиваемому раствору 0.68 г (5.35 ммоль) оксалилхлорида и 1.69 г (8.9 ммоль) TiCl_4 в 10 мл ДХЭ при температуре от -20 до -30°C за 1 ч 12 мин прибавляют 1.00 г (8.9 ммоль) 2,5-диметилтиофена **5a**. Реакционную смесь бордово-красного цвета перемешивают 1 ч 20 мин при -21 – -23°C , далее за 10 мин поднимают температуру до -4°C , перемешивают при этой температуре 20 мин, выливают на лёд, обрабатывают по методике А и получают 1.04 г темного масла, из которого колоночной хроматографией (элюенты последовательно а, б, в) выделяют 0.54 г дикетона **2a** (выход на тиофен **5a** 47%), 0.03 г (2.5%) изомера **6**, 0.09 г смеси продуктов, 0.12 г (9%) соединения **7** и 0.26 г остатка.

Г (оп. 10, табл. 1). Ацилирование тиофена **5a** эквимолем оксалилхлорида в CS_2 .

К взвеси 1.53 г AlCl_3 (11.46 ммоль) в 6 мл CS_2 при 0 – 3°C одновременно прибавили 0.64 г (5.73 ммоль) тиофена **5a** и 0.73 г (5.73 ммоль) оксалилхлорида. Перемешивали в течение 1 ч 12 мин при той же т-ре, выдержали 2 ч при 10°C , 2 ч при 15°C , после чего вылили реакционную смесь в лёд. После обычной обработки получили 0.56 г остатка, из которого колоночной хроматографией (элюент а) выделили фракции I и II, массой 0.10 г и 0.12 г, содержащие смесь моно- и дикетона в соотношении 1: 1.2 (фракция I).

Спектр ЯМР ^1H фракции I (CDCl_3), δ , м. д.: 2.36 (6H, с, $\text{Me}_{\text{ди}}$), 2.39 (6H, с, $\text{Me}_{\text{моно}}$), 2.55 (6H, с, $\text{Me}_{\text{моно}}$), 2.71 (6H, с, $\text{Me}_{\text{ди}}$), 6.76 (2H, с, 4- $\text{H}_{\text{моно}}$), 6.91 (2H, с, 4- $\text{H}_{\text{ди}}$)

Ацилирование 2,4-диметилтиофена (**5b**) оксалилхлоридом (табл. 2, оп. 1)

При -20°C к взвеси 3.32 г (24.9 ммоль) AlCl_3 в 10 мл гептана прибавляют 1.40 г (12.48 ммоль) тиофена **5b** в 15 мл гептана. Далее при -25 – -30°C быстро прибавляют 0.95 г (7.49 ммоль) оксалилхлорида в 10 мл гептана; смесь перемешивают при -20°C в течение 2.3 ч и выливают в лёд. Органический слой отделяют, а водный – экстрагируют хлороформом, затем объединенный органический экстракт промывают водой, содовым раствором, снова водой и сушат над MgSO_4 . После перекристаллизации остатка из спирта получают 0.77 г дикетона **2b** (выход 44%), $T_{\text{пл}} = 150$ – 151°C .

1,2-Бис(3,5-диметил-2-тиенил)этандион (**2b**)

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 2.51 (6H, с, 5- и 5'- Me), 2.54 (6H, с, 3- и 3'- Me), 6.72 (2H, с, 4- и 4'-H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 15.80 (5- и 5'- Me), 17.39 (3- и 3'- Me), 127.97 ($\text{C}_{(5)}$), 131.35 ($\text{C}_{(4)}$), 150.74 ($\text{C}_{(2)}$), 151.82 ($\text{C}_{(3)}$), 184.06 ($\text{C}=\text{O}$). Найдено, %: С 60.38; Н 4.96; S 22.29. $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}_2$. Вычислено, %: С 60.40; Н 5.07; S 23.03.

2,5-Диметил-3-трихлорацетилтиофен (9)

К взвеси 1.78 г (13.37 ммоль) AlCl_3 в 12 мл хлористого метилена прибавили при -40°C 2.43 г (1.45 мл, 13.37 ммоль) трихлорацетилхлорида, выдержали 20 мин. Затем к реакционной смеси прибавили 1.50 г (13.37 ммоль) 2,5-диметилтиофена **5a** в 6 мл хлористого метилена за 20 мин, подняли температуру до -10°C и выдержали в течение часа, после чего вылили в лёд. Добавили хлористый метилен, отделили водный слой, который экстрагировали хлористым метиленом. Объединенные органические экстракты промыли водой, и упарили, получив 2.49 г тёмной жидкости, которую перегнали, собрав основную фракцию массой 1.22 г при $90-91^\circ\text{C}/0.5$ мм (выход 38%).

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 2.44 (3H, с, 5-Me); 2.72 (3H, с, 3-Me); 7.39 (1H, с, 4-H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 15.06 (5-Me); 17.05 (2-Me); 96.71 (CCl_3); 126.22 (C-5); 127.06 (CH -3); 134.53 (C-2); 156.01 (C-3); 176.24 (C=O).

Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 260 $[\text{M}+4]^+$ (16), 258 $[\text{M}+2]^+$ (25), 256 $[\text{M}]^+$ (20), 224 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ (5), 139 $[\text{M}-\text{CCl}_3]^+$ (100), 111 $[\text{C}_6\text{H}_7\text{S}]^+$ (38).

Найдено, %: C 37.90; H 2.80; Cl 40.73 S 12.26 $\text{C}_8\text{H}_7\text{Cl}_3\text{OS}$ Вычислено, %: C 37.31; H 2.74; Cl 41.29; S 12.45; M = 257.57

5.2. Получение симметричных и несимметричных 1,2-дикетонов ряда индола (к разд. 2.2)

1,2-Диметилиндол (по методике²⁵⁶)

К взвеси 13.00 г (0.2317 моль) измельченного КОН в 50 мл ДМСО при комнатной температуре, интенсивно перемешивая, прибавили 6.56 г (50 ммоль) 2-метилиндола в течение 5 минут. Полученный красный раствор перемешивали в течение часа, и при охлаждении баней со льдом, прибавили к нему раствор 14.20 г (6.2 мл, 100 ммоль) MeI в 50 мл ДМСО, при температуре не выше 20°C . По окончании прибавления, убрали охлаждение и перемешивали в течение 50 минут. Вылили реакционную смесь в 100 мл воды, после чего экстрагировали трёхкратно порциями эфира по 50 мл, и каждый экстракт трёхкратно промывали порциями воды по 25 мл. Объединенный эфирный экстракт упарили, получив 7.40 г хроматографически чистого красного остатка, который перекристаллизовали из петroleйного эфира. Получено 6.00 г продукта ($T_{\text{пл}} = 55-56^\circ\text{C}$) с выходом 83%. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 2.46 (3H, с, 2-Me); 3.69 (3H, с, 1-Me); 6.29 (1H, с, 3-H), 7.06-7.22 (2H, м, 5,6-H), 7.28 (1H, с, $J_{76} = 9$, 7-H), 7.56 (1H, с, $J_{45} = 8$, 4-H).

Хлорангидрид 2-метил-3-индолилглиоксиловой кислоты получен по методике²⁵⁵

действием оксалилхлорида на 2-метилиндол в абс. эфире. $T_{пл} = 135^{\circ}\text{C}$.

Хлорангидрид 1,2-диметил-3-индолилглиоксиловой кислоты

К раствору 7.00 г (48.21 ммоль) 1,2-диметилиндола в 100 мл абсолютного эфира прибавили по каплям 7.10 г (4.8 мл, 55.92 ммоль) оксалилхлорида при $0-2^{\circ}\text{C}$. Полученную взвесь перемешивали при $0-5^{\circ}\text{C}$ в течение 2.5 ч. Отфильтровали осадок, промыли его абсолютным эфиром, а маточник упарили до 10% первоначального объема, и добавили к нему петролейный эфир. Выпавший осадок объединили с первым, и сушили в вакуумном эксикаторе. Получено 10.27 г хлорангидрида с $T_{пл} = 83^{\circ}\text{C}$ (выход 90%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 2.73 (3H, с, 2-Me); 3.75 (3H, с, 1-Me); 7.30-7.40 (3H, м, 5,6,7- H_{Het}), 7.90 (1H, д, $J_{45} = 7.2$, 4- H_{Het}). Найдено, %: C 61.47; H 4.60; Cl 14.98; N 5.30; $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ClNO}_2$ Вычислено, %: C 61.16; H 4.28; Cl 15.04; N 5.94; $M = 235.67$

2-Метилбензо[*b*]тиофен (получен по модифицированной нами методике²⁵⁸ с

использованием вместо метилиодида диметилсульфата).

К охлаждённому до -10°C эфирному раствору бутиллития, приготовленному из 84 мл 1.6 М (15%) р-ра BuLi (134 ммоль) и 70 мл эфира, прибавили по каплям р-р 10.00 г (74.5 ммоль) бензо[*b*]тиофена в 22 мл эфира. Убрали охлаждение, и т-ра выросла до комнатной в течение 50 мин. К полученному жёлтому раствору, при охлаждении баней сухой лёд-ацетон, в течение 40 мин при $10-20^{\circ}\text{C}$ прибавили р-р 16.92 г (12.70 мл, 134 ммоль) Me_2SO_4 в 50 мл эфира. Полученный раствор кипятили час, перенесли в колбу, упарили эфир на роторном испарителе. В колбу добавили 90 мл абсолютного этанола, 5.07 г (74.5 моль) этилата натрия, и кипятили в течение часа. Оставили на ночь. Добавили воды, в количестве достаточном для образования прозрачного раствора с двумя слоями, которые разделили на делительной воронке, водный слой – экстрагировали несколько раз эфиром. Объединенные органические фракции промыли водой до нейтральной реакции, и сушили над MgSO_4 . Отделив осушитель, и упарив эфир, получили вязкую жидкость массой 11.95 г, которую перегнали при $82-83^{\circ}\text{C}$ при 2 мм рт. ст., что дало 11.43 г продукта с $T_{пл} = 51-53^{\circ}\text{C}$ (выход 99%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 2.62 (3H, с, 2-Me); 7.00 (1H, с, 3-H), 7.23-7.37 (2H, м, 5, 6-H), 7.68 (1H, д, $J_{76} = 7.4$, 7-H), 7.78 (1H, д, $J_{45} = 7.4$, 4-H).

1-(2,5-Диметил-3-тиенил)-2-(2-метил-3-индолил)этандион (12)

К перемешиваемой взвеси 1.20 г (9 ммоль) AlCl_3 в смеси 3 мл гексана и 5 мл ДХЭ прибавили порциями за несколько минут 0.44 г (2 ммоль) хлорангидрида 2-метил-3-индолилглиоксиловой кислоты с последующим прибавлением р-ра 0.34 г (0.34 мл, 3 ммоль) тиофена **5a** в 5 мл ДХЭ при комнатной температуре. Полученный раствор малинового цвета

перемешивали при той же температуре в течение 1 ч 10 мин, и вылили в лёд. Добавили хлористый метилен, перенесли всё в делительную воронку, отделили органический слой, промыли его водой, водным раствором гидрокарбоната натрия, водой. Упарив растворитель, получили 0.38 г дикетона **12** (выход 64%). $T_{пл} = 172-173^{\circ}\text{C}$ (этанол).

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 2.34 (3H, с, 5- $\text{Me}_{\text{тиоф}}$), 2.52 (3H, с, 2- $\text{Me}_{\text{тиоф}}$), 2.75 (3H, с, 2- $\text{Me}_{\text{индол}}$), 6.97 (1H, с, 4- $\text{H}_{\text{тиоф}}$), 7.16-7.25 (3H, м, 5,6,7- $\text{H}_{\text{индол}}$), 7.98 (1H, д, $J_{45} = 7.70$, 4- $\text{H}_{\text{индол}}$), 9.25 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 14.75 (5- $\text{Me}_{\text{тиоф}}$), 14.89 (2- $\text{Me}_{\text{тиоф}}$), 15.96 (2- $\text{Me}_{\text{индол}}$), 110.41 (C-3), 111.19 (C-7), 120.96, 122.98, 123.38 (C-4,5,6), 126.99, 127.06 (C-4', C-3a), 132.29 (C-5'), 135.12 (C-7a), 136.46 (C-3'), 147.11 (C-2), 151.55 (C-2'), 190.60, 190.83 (2 CO). Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 297 $[\text{M}]^+$ (6), 158 $[(\text{C}_9\text{H}_8\text{N})\text{CO}]^+$ (100), 139 $[(\text{C}_6\text{H}_7\text{S})\text{CO}]^+$ (21), 130 $[\text{C}_9\text{H}_8\text{N}]^+$ (25), 111 $[\text{C}_6\text{H}_7\text{S}]^+$ (21). Найдено, %: C 68.86; H 5.25; S 10.58; $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{S}$ Вычислено, %: C 68.66; H 5.08; S 10.78. $M = 297.38$

1-(2-Метил-3-бензо[*b*]тиенил)-2-(2-метил-3-индолил)этандион (**13**)

К перемешиваемой взвеси 2.70 г (20.30 ммоль) AlCl_3 в смеси 12 мл ДХЭ и 7 мл гексана прибавили порциями при $15-17^{\circ}\text{C}$ за несколько минут 1.00 г (45.1 ммоль) хлорангидрида 2-метил-3-индолилглиоксиловой кислоты с последующим прибавлением в течение 40 мин раствора 1.02 г (67.7 ммоль) 2-метилбензо[*b*]тиофена в 15 мл ДХЭ. Полученный тёмный раствор с красноватым оттенком перемешивали при той же температуре в течение 5 ч, и вылили в лёд. Добавили хлористый метилен, перенесли всё в делительную воронку, отделили органический слой, промыли его водой, водным раствором гидрокарбоната натрия, водой. После упаривания растворителя получили 1.72 г остатка, который делили на колонке с силикагелем (этилацетат: петр. эфир = 1:3), получив 0.55 г исходного бензотиофена и 0.89 г дикетона **13** (выход на хлорангидрид 59%, на бензотиофен 86%). $T_{пл} = 178-179^{\circ}\text{C}$ (этанол). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 2.47 (3H, с, 2- $\text{Me}_{\text{тиан}}$), 2.70 (3H, с, 2- $\text{Me}_{\text{индол}}$), 7.14-7.24 (3H, м, 5,6,7- $\text{H}_{\text{индол}}$, 5- $\text{H}_{\text{тиан}}$), 7.33-7.44 (2H, м, 7- $\text{H}_{\text{индол}}$, 6- $\text{H}_{\text{тиан}}$), 7.76 (1H, д, $J_{45} = 7.9$, 4- $\text{H}_{\text{тиан}}$), 7.97 (1H, д, $J_{45} = 7.6$, 4- $\text{H}_{\text{индол}}$), 8.51 (1H, д, $J_{67} = 7.9$, 7- $\text{H}_{\text{тиан}}$), 9.58 (1H, уш. с, NH).

Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 332 $[\text{M}-1]^+$ (3), 317 $[\text{M}-\text{Me}-1]^+$ (1), 175 $[(\text{C}_9\text{H}_7\text{S})\text{CO}]^+$ (16), 158 $[(\text{C}_9\text{H}_8\text{N})\text{CO}]^+$ (100), 130 $[\text{C}_9\text{H}_8\text{N}]^+$ (15). Найдено, %: C 71.41, 71.69; H 4.63, 4.73; S 9.86, 9.92; N 3.92, 4.03; $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{S}$ Вычислено, %: C 72.05; H 4.53; S 9.62; N 4.20. $M = 333.41$.

1-(1,2-Диметил-3-индолил)-2-(2,5-диметил-3-тиенил)этандион (**14**)

При 10°C к взвеси 2.54 г (19.09 ммоль) AlCl_3 в смеси 7 мл петролейного эфира и 12 мл ДХЭ прибавили при перемешивании за несколько минут 1.00 г (4.24 ммоль) хлорангидрида 1,2-диметил-3-индолилглиоксиловой кислоты и за последующие 15 минут 0.71 г (0.73 мл, 6.37 ммоль) тиофена **5a** в 12 мл ДХЭ при росте t -ры до 18°C . Полученную реакционную

массу перемешивали при той же т-ре в течение 3 ч и вылили в лёд, добавили хлористый метилен, перенесли всё в делительную воронку, и отделили органический слой. Водный слой экстрагировали хлористым метиленом. Объединенные органические экстракты промыли водой, водным р-ом гидрокарбоната натрия, водой. Упарив растворитель, получили 1.73 г тёмного остатка, который делили на колонке с силикагелем (этилацетат: петр. эфир = 1:3 – 1:2). Выделено 0.60 г дикетона **14** с выходом 45.4%, считая на хлорангидрид. $T_{пл} = 123-125^{\circ}\text{C}$ (этанол). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 2.34 (3H, с, 5- $\text{Me}_{\text{тиоф}}$), 2.62 (3H, с, 2- $\text{Me}_{\text{тиоф}}$), 2.76 (3H, с, 2- $\text{Me}_{\text{индол}}$), 3.65 (3H, с, 1- $\text{Me}_{\text{индол}}$), 6.97 (1H, с, 4- $\text{H}_{\text{тиоф}}$), 7.19-7.30 (3H, м, 5,6,7- $\text{H}_{\text{индол}}$), 7.92 (1H, д, $J_{45} = 7.98$, 4- $\text{H}_{\text{индол}}$).

Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 311 $[\text{M}]^+$ (3), 172 $[\frac{1}{2}\text{M}]^+$ (100), 144 $[\frac{1}{2}\text{M} - \text{CO}]^+$ (9). Найдено, %: C 69.32; H 5.68; S 10.32; N 4.33 $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{S}$ Вычислено, %: C 69.43; H 5.50; S 10.30; N 4.50. $M = 311.41$.

1-(1,2-Диметил-3-индолил)-2-(2-метил-3-бензо[*b*]тиенил)этандион (**15**)

К перемешиваемой взвеси 2.54 г (19.09 ммоль) AlCl_3 в смеси 12 мл ДХЭ и 7 мл гексана прибавили порциями при 10°C за несколько минут 1.00 г (4.24 ммоль) хлорангидрида 1,2-диметил-3-индолилглиоксиловой кислоты с последующим прибавлением в течение 17 мин раствора 0.94 г (6.37 ммоль) 2-метилбензо[*b*]тиофена в 12 мл ДХЭ при росте температуры до 18°C . Полученный тёмный раствор с желтоватым оттенком перемешивали при той же температуре в течение 7 ч, и вылили на лёд. Продукт экстрагировали хлористым метиленом, отделили органический слой, промыли его водой, водным раствором гидрокарбоната натрия, снова водой. После упаривания растворителя получили 1.53 г остатка, который делили на колонке с силикагелем (этилацетат: петр. эфир = 1:3 – 1:2). В результате было получено 0.55 г исходного бензотиофена и 0.60 г дикетона (выход на хлорангидрид 40%, на бензотиофен 71%). $T_{пл} = 202-203^{\circ}\text{C}$ (этанол). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 2.72 (3H, с, 2- $\text{Me}_{\text{тиан}}$), 2.74 (3H, с, 2- $\text{Me}_{\text{индол}}$), 3.74 (3H, с, 1- $\text{Me}_{\text{индол}}$), 7.17-7.47 (5H, м, 5,6,7- $\text{H}_{\text{индол}}$, 5,6- $\text{H}_{\text{тиан}}$), 7.78 (1H, д, $J_{67} = 7.2$, 7- $\text{H}_{\text{тиан}}$), 7.92 (1H, д, $J_{45} = 7.6$, 4- $\text{H}_{\text{индол}}$), 8.55 (1H, д, $J_{45} = 7.9$, 4- $\text{H}_{\text{тиан}}$).

Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 347 $[\text{M}]^+$ (3), 332 $[\text{M} - \text{Me}]^+$ (3), 175 $[(\text{C}_9\text{H}_7\text{S})\text{CO}]^+$ (6), 172 $[(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N})\text{CO}]^+$ (100), 147 $[\text{C}_9\text{H}_7\text{S}]^+$ (6), 144 $[\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}]^+$ (10). Найдено, %: C 72.87; H 5.13; S 8.54; $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{S}$ Вычислено, %: C 72.60; H 4.93; S 9.23. $M = 347.44$.

1,2-Бис(2-метил-3-индолил)этандион (**16**)

При $1-7^{\circ}\text{C}$ за 30 мин прибавили 3.20 г (2.10 мл, 25.16 ммоль) оксалилхлорида к раствору 6.00 г (45.74 ммоль) 2-метилиндола в 38 мл абсолютного эфира. Выпал осадок красного цвета. Далее перемешивали полученную взвесь при 30°C в течение 3 ч, и оставили на ночь. Полученный осадок чёрного цвета массой 7.50 г отфильтровали, промыли эфиром, и

сушили. Фильтрацией раствора неочищенного дикетона в смеси этилацетата и петролейного эфира (1:2) через слой силикагеля получено 5.82 г бесцветного дикетона **16** (выход 81%).

$T_{пл} = 272-274^{\circ}\text{C}$ (этанол). Спектр ЯМР ^1H ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$), δ , м. д. (J , Гц): 2.63 (3H, с, 2-Me); 7.13-7.23 (2H, м, 5,6- H_{Het}), 7.44 (1H, д, $J_{67} = 6.7$, 7- H_{Het}), 8.10 (1H, д, $J_{45} = 7.9$, 4- H_{Het}), 11.09 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$), δ , м. д.): 14.78 (2-Me), 111.62 (C-3), 112.45 (C-8), 122.07, 123.29, 123.90 (C-5, 6, 7), 128.75 (C-4), 136.85 (C-2), 192.93 (CO). Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 316 $[\text{M}]^+$ (3), 158 $[\frac{1}{2}\text{M}]^+$ (100), 130 $[\frac{1}{2}\text{M} - \text{CO}]^+$ (19). Найдено, %: C 75.81; H 5.51; N 8.59. $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: C 75.93; H 5.10; N 8.85. $M = 316.16$.

1,2-Бис(1,2-диметил-3-индолил)этандион (17)

К раствору 1.48 г (9.85 ммоль) 1,2-диметилиндола в 12 мл абсолютного эфира при $-1-2^{\circ}\text{C}$ прибавили по каплям раствор 0.57 г (0.39 мл, 4.48 ммоль) оксалилхлорида в 10 мл эфира в течение 20 мин. Перемешивали реакционную смесь в течение 2 ч при $27-30^{\circ}\text{C}$, оставили на ночь. Отфильтровали осадок красного цвета, промыли его эфиром. Эфир отогнали, получив в остатке 1.50 г α -дикетона (выход 97%). Перекристаллизацией из ДМФА получен бесцветный дикетон **17** с $T_{пл} = 274-276^{\circ}\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 2.70 (3H, с, 2-Me); 3.70 (3H, с, 1-Me); 7.14-7.35 (3H, м, 5,6,7- H_{Het}), 8.06 (1H, д, $J_{45} = 7.2$, 4- H_{Het}). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.): 12.68 (2-Me), 29.83 (1-Me), 109.41 (C-3), 110.57 (C-7), 121.34 (C-4), 122.85 (C-5, 6), 126.76 (C-3a), 137.15 (C-7a), 147.25 (C-2), 191.49 (CO). Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 344 $[\text{M}]^+$ (2), 172 $[\frac{1}{2}\text{M}]^+$ (100), 144 $[\frac{1}{2}\text{M} - \text{CO}]^+$ (14), 129 $[\frac{1}{2}\text{M} - \text{CO} - \text{Me}]^+$ (5). Найдено, %: C 76.59; H 5.94 N 8.12 $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: C 76.72; H 5.85; N 8.13. $M = 344.42$.

5.3. Синтез дигетарилацетиленов (к разд. 3.1)

Масс спектры высокого разрешения были получены на гибридном масс-спектрометре LTQ FT (Thermo Finnigan, Германия), состоящем из линейной квадрупольной ионной ловушки и масс-спектрометра ионного циклотронного резонанса с преобразованием Фурье. В качестве источника ионов использовался универсальный источник ионизации Finnigan Ion Max Source, в режиме электроспрея (ESI). Электрораспыление образца производилось при напряжении на игле-эммитере 4 кВ и скорости подачи образца в иглу-эммитер 1 мкл/мин. Образец растворялся в смеси ацетонитрил/вода (50/50) с добавлением 1% уксусной кислоты.

Бисгидразон 1,2-бис(2,5-диметил-3-тиенил)этандиона (3a)

К раствору 4.97 г (17.9 ммоль) дикетона **2a** в 40 мл этанола последовательно прибавляли 8.94 г (179 ммоль) гидразингидрата и каталитическое количество TsOH. Полученную смесь кипятили 11 ч, затем выпавший осадок отфильтровали, промыли холодной водой, высушили на воздухе. Получено 3.33 г (60.8%) оазона **3a**, $T_{пл} = 202-204^{\circ}\text{C}$.

Спектр ЯМР ^1H (DMCO-d_6), δ , м. д.: 2.17 (6H, с, 5- и 5'-Me); 2.38 (6H, с, 2- и 2'-Me); 6.04 (уш. с., 4H, две группы NH_2); 6.45 (2H, с, 4- и 4'-H). Спектр ЯМР ^{13}C (DMCO-d_6), δ , м. д.: 5.32 (Me); 14.07 (Me); 125.43 ($\text{C}_{(4)}$); 128.43 ($\text{C}_{(2)}$); 135.40 ($\text{C}_{(3)}$); 137.49 ($\text{C}_{(5)}$); 146.08 ($\text{N}=\underline{\text{C}}-\underline{\text{C}}=\text{N}$). Найдено, %: C 55.01; H 6.14; N 17.95; S 20.63. $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}_2$. Вычислено, %: C 54.87; H 5.92; N 18.28; S 20.93.

Бисгидразон 1,2-бис(3,5-диметил-2-тиенил)этандиона (3b)

К раствору 0.80 г (2.87 ммоль) дикетона **2b** в 10 мл этанола последовательно прибавили 1.15 г (23 ммоль) гидразингидрата, добавили каталитическое количество *p*-TsOH, полученную смесь кипятили 30 ч. Добавили 0.51 г гидразингидрата и кипятили ещё 20 ч. Выпавший после охлаждения осадок отфильтровали, промыли холодной водой, высушили на воздухе. Получено 0.49 г (55 %) озазона **3b**, $T_{\text{пл}} = 214\text{--}216^\circ\text{C}$ (из смеси спирт-бензол, ~1:1). Спектр ЯМР ^1H (DMCO-d_6), δ , м. д.: 1.94 (6H, с, 5- и 5'-Me); 2.42 (6H, с, 3- и 3'-Me); 6.35 (4H, уш. с., 2 NH_2); 6.68 (2H, с, 4- и 4'-H). Спектр ЯМР ^{13}C (DMCO-d_6), δ , м. д.: 13.59 (2 Me); 14.68 (2 Me); 126.18 ($\text{C}_{(4)}$ и $\text{C}_{(4')}$); 129.71 ($\text{C}_{(3)}$ и $\text{C}_{(3')}$); 133.41 ($\text{C}_{(5)}$ и $\text{C}_{(5')}$); 135.39 ($\text{C}_{(2)}$ и $\text{C}_{(2')}$); 142.90 ($\text{N}=\underline{\text{C}}-\underline{\text{C}}=\text{N}$). Найдено, %: C 55.14; H 6.13. $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}_2$. Вычислено, %: C 54.87; H 5.92.

1,2-Бис(2,5-диметил-3-тиенил)ацетилен (4a)

Через интенсивно перемешиваемую взвесь 2.15 г (21.7 ммоль) хлорида меди (I) в 20 мл безводного пиридина в течение 1 ч пропускали ток сухого воздуха, после чего прибавили четырьмя порциями 3.33 г (10.9 ммоль) бисгидразона **3a** в 35 мл сухого пиридина (каждую последующую порцию добавляли после перехода коричневой окраски реакционной смеси в зеленую). Смесь перемешивали при комнатной температуре 2 ч, пропуская ток сухого воздуха, выдержали при той же температуре 16 ч, после чего пиридин упарили, к остатку добавили 64 мл 2 N HCl, водный раствор экстрагировали эфиром (6 x 5 мл), экстракт последовательно промыли водой, насыщенными растворами NaHCO_3 и NaCl, снова водой до нейтральной реакции, высушили над MgSO_4 . Остаток после упаривания (2.55 г) перекристаллизовали из этанола и получили 2.16 г (80.7 %) продукта **4a**. $T_{\text{пл}} = 66\text{--}67^\circ\text{C}$ (из этанола). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 2.43 (6H, с, 2- и 2'-Me), 2.53 (6H, с, 5- и 5'-Me), 6.69 (2H, с, 4- и 4'-H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 14.46 (2 Me); 15.22 (2 Me); 86.06 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 119.63 ($\text{C}_{(2)}$ и $\text{C}_{(2')}$); 127.21 ($\text{C}_{(4)}$ и $\text{C}_{(4')}$); 135.72 ($\text{C}_{(5)}$ и $\text{C}_{(5')}$); 140.55 ($\text{C}_{(3)}$ и $\text{C}_{(3')}$). Найдено, %: C 68.28; H 5.86; S 25.32. $[\text{M}]^+ = 246$. $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{S}_2$. Вычислено, %: C 68.25; H 5.73; S 26.03. $M = 246.40$.

1,2-Бис(3,5-диметил-2-тиенил)ацетилен (4b)

Получен аналогично соединению **4a** из 0.20 г **3b**. Выход продукта **4b** после перекристаллизации из этанола 86.6%. $T_{\text{пл}} = 62\text{--}64^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 2.28

(6H, с, 2- и 2'-Me); 2.44 (6H, с, 5- и 5'-Me); 6.53 (2H, с, 4- и 4'-H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 15.15 (3 Me); 15.46 (5 Me), 87.66 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 116.34 ($\text{C}_{(5)}$ и $\text{C}_{(5')}$); 127.81 ($\text{C}_{(4)}$ и $\text{C}_{(4')}$); 140.45 ($\text{C}_{(2)}$ и $\text{C}_{(2')}$); 142.48 ($\text{C}_{(3)}$ и $\text{C}_{(3')}$). Найдено, %: С 67.78; Н 5.58; S 25.88. $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{S}_2$. Вычислено, %: С 68.25; Н 5.73; S 26.03.

1-Метил-4-(2-метил-3-индолил)-3H-пиразоло[3,4-с]хинолин (18a)

Нагревали при перемешивании раствор 1.04 г (3.28 ммоль) 1,2-бис(2-метил-3-индолил)этандиона **16** и 2.30 мл (46 ммоль) гидразингидрата в 15 мл этиленгликоля в присутствии 0.23 г (3.28 ммоль) гидрохлорида гидразина в течение 2 ч при 170-175°C. После охлаждения реакционной смеси, вылили её в воду, отфильтровали выпавший осадок, и перекристаллизовав его из ДМФА, получили 0.64 г соединения **18a** (выход 63%) с $T_{\text{пл}} = 332-334^\circ\text{C}$.

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 2.65 (3H, с, 2-Me_{индол}), 2.94 (3H, с, 1-Me), 7.02-7.10 (1H, м, 6-H_{инд}), 7.12-7.20 (1H, м, 5-H_{инд}), 7.46 (1H, д, $J_{67} = 8.2$ Гц, 7-H_{инд}), 7.59-7.70 (3H, м, 4- H_{инд}, 7-Н, 8-Н), 8.19 (1H, м, 9-Н), 8.44 (1H, м, 6-Н), 10.55 (1H, уш. с, NH_{инд}), 12.32 (1H, уш. с, NH).

Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 312 $[\text{M}]^+$ (100), 311 $[\text{M}-1]^+$ (58), 297 $[\text{M}-\text{Me}]^+$ (15), 270 $[\text{M}-\text{H}_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}_2]^+$ (15). Найдено: m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ 313.144, $[\text{MH}+1]^+$ 314.149 $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4$ Вычислено: $\text{M} = 312.137$.

4-(2,5-Диметил-3-тиенил)-1-метил-3H-пиразоло[3,4-с]хинолин (18b)

В течение 3 ч нагревали при 185-190°C, при перемешивании, раствор смеси 0.32 г (1.08 ммоль) дикетона **12** и 0.75 мл (15.06 ммоль) гидразингидрата в 7 мл этиленгликоля в присутствии кат. кол-ва *n*-TsOH. После охлаждения смеси, её вылили в воду, и отфильтровали 0.31 г белого осадка, который перекристаллизовали, получив 0.19 г 3H-пиразоло[3,4-с]хинолина **18b** (выход 60%) с $T_{\text{пл}} = 181-183^\circ\text{C}$. После перекристаллизации из этанола $T_{\text{пл}} = 185-186^\circ\text{C}$.

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 2.48 (3H, с, 5-Me_{тиоф}), 2.60 (3H, с, 2-Me_{тиоф}), 2.94 (3H, с, 1-Me), 7.04 (1H, с, 4-H_{тиоф}), 7.67 (2H, м, 7-Н, 8-Н), 8.26 (1H, м, 9-Н), 8.34 (1H, м, 6-Н), 10.60 (1H, уш. с, NH).

Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 294 $[\text{M}+1]^+$ (34), 293 $[\text{M}]^+$ (98), 278 $[\text{M}-\text{Me}]^+$ (65), 251 $[\text{M}-\text{H}_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}_2]^+$ (40). Найдено, %: С 69.57; Н 5.58; N 13.85. $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S}$. Вычислено, %: С 69.60; Н 5.15; N 14.32. $\text{M} = 293.39$.

1-Метил-4-(2-метил-3-бензо[*b*]тиенил)-3H-пиразоло[3,4-с]хинолин (18с)

Смесь 0.24 г (0.72 ммоль) 1-(2-метил-3-индолил)-2-(2-метил-3-бензо[*b*]тиенил)-1,2-этандиона **13** и 0.52 мл (10.80 ммоль) гидразингидрата в 2 мл *n*-бутанола в присутствии *p*-

TsOH кипятили в течение 8 ч, и вылили в воду. Экстрагировали хлористым метиленом, отделили водный слой, а органический – промыли водой несколько раз и упарили. Получили 0.35 г остатка, которые перекристаллизовали из спирта, что дало 61 мг (выход 26.5%) 3*H*-пиразоло[3,4-*c*]хинолина **18c** ($T_{пл} = 228-230^{\circ}\text{C}$). После перекристаллизации из диоксана $T_{пл} = 234-235^{\circ}\text{C}$.

Спектр ЯМР ^1H (ДМСО), δ , м. д. (J , Гц): 2.63 (3*H*, с, 2- $\text{Me}_{\text{тиан}}$), 2.91 (3*H*, с, 1- Me), 7.23 (1*H*, м, 5- $\text{H}_{\text{тиан}}$), 7.65 (3*H*, м, 7- H , 8- H , 6- $\text{H}_{\text{тиан}}$), 7.89 (1*H*, д, $J = 8.2$ Гц, 4- $\text{H}_{\text{тиан}}$), 8.15 (1*H*, м, 9- H), 8.32 (1*H*, м, 7- $\text{H}_{\text{тиан}}$), 8.45 (1*H*, м, 6- H), 8.99 (1*H*, уш. с, NH).

Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 329 $[\text{M}+1]^+$ (100), 314 $[\text{M}-\text{Me}]^+$ (47), 300 $[\text{M}-\text{N}_2-1]^+$ (12), 287 $[\text{M}-\text{H}_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}_2]^+$ (28). $T_{пл} = 234-235^{\circ}\text{C}$ (диоксан). Найдено: m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ 330.097, $[\text{MH}+1]^+$ 331.100. $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S}$ Вычислено: $\text{M} = 329.098$.

Реакция 1,2-бис(2,5-диметил-3-тиенил)этандиона (**2a**) с триэтилфосфитом

Раствор 0.70 г. (2.51 ммоль) α -дикетона **2a** в 0.47 мл (2.76 ммоль) триэтилфосфита в атмосфере аргона перемешивали в течение часа при $40-50^{\circ}\text{C}$, подняли температуру до 90°C , и перемешивали в течение 6 ч. Тёмный остаток хроматографировали на колонке с SiO_2 (элюент – смесь этилацетата с петролейным эфиром, 1: 25 – 1: 20). Получено 0.47 г (выход 66.8%) 1,2-бис(2,5-диметил-3-тиенил)-2-гидроксиэтанона (**1a**), $T_{пл} = 132^{\circ}\text{C}$ (лит.¹⁹⁹ $135-137^{\circ}\text{C}$). Спектр ЯМР ^1H идентичен описанному в работе¹⁹⁹.

Реакция 1,2-бис(2-метил-3-индолил)этандиона (**16**) с триметилфосфитом

Раствор 0.30 г (0.94 ммоль) 1,2-этандиона **16** в 0.59 г (4.74 ммоль) триметилфосфита кипятили в атмосфере аргона в течение 4 ч. Из-за значительного осмоления полученный остаток массой 0.16 г делили на колонке с силикагелем (элюент – смесь этилацетата с петролейным эфиром, 1: 15) и выделили 0.12 г 2-метилиндола (выход 49%). $T_{пл} = 56-58^{\circ}\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$), δ , м. д.: 2.42 (3*H*, с, Me), 6.14 (1*H*, с, 3- H), 6.97 (2*H*, м, 5- H , 6- H), 7.28 (1*H*, д., $J_{67} = 7.7$ Гц, 7- H), 7.41 (1*H*, д, $J_{45} = 7.3$ Гц, 4- H), 9.90 (1*H*, уш. с, NH).

5.4. Реакции циклоприсоединения с участием 1,2-бис(2,5-диметил-3-тиенил)ацетилена (к разд. 3.2)

Попытка присоединения дихлоркетена к 1,2-бис(2,5-диметил-3-тиенил)ацетилену **4a**

В атмосфере аргона к смеси 0.20 г (0.81 ммоль) ацетилена **4a** и 0.16 г (2.43 ммоль) $\text{Zn}(\text{Cu})$ пары в 15 мл эфира в течение 1 ч 40 мин при интенсивном перемешивании прибавили смесь 0.15 мл (0.25 г, 1.62 ммоль) POCl_3 и 0.18 мл (0.29 г, 1.62 ммоль) трихлорацетилхлорида в 5 мл эфира. Кипятили реакционную смесь в течение 10 ч, после чего отфильтровали реакционную смесь от осадка, и вылили в воду. После отделения водного слоя органический слой промыли водой, 5% водным раствором соды, водой и насыщенным раствором NaCl ,

высушили сульфатом магния и упарили. Хроматографированием остатка на силикагеле (элюент – петролейный эфир) выделено 0.09 г исходного ацетилена **4a** и 0.05 г продукта, который не удалось получить в аналитически чистом состоянии. Последний, как следует из его масс-спектра и спектра ЯМР ^1H , является продуктом присоединения HCl к ацетилену **4a** – 1,2-бис(2,5-диметил-3-тиенил)-1-хлорэтиленом (**19**) (масло), его выход на вступивший в реакцию ацетилен **4a** равен 40%.

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 2.09 (3H, с, 5-Me); 2.25 (3H, с, 5'-Me); 2.33 (3H, с, 2-Me); 2.44 (3H, с, 2'-Me); 5.94 (1H, с, C=CH); 6.62 (1H, с, 3- $\text{H}_{\text{гет}}$); 6.78 (1H, с, 3'- $\text{H}_{\text{гет}}$). Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 284 $[\text{M}+2]^+$ (55), 282 $[\text{M}]^+$ (100), 267 $[\text{M-Me}]^+$ (32), 246 $[\text{HetCCHet}]^+$ (91), 231 $[\text{HetCCHet-Me}]^+$ (75).

Попытка присоединения S_2Cl_2 к ацетилену **4a**

К раствору 0.20 г (0.81 ммоль) ацетилена **4a** в 1 мл CH_2Cl_2 при 8-10°C в течение 25 мин прибавили по каплям раствор 0.03 мл (0.41 ммоль) S_2Cl_2 в 1 мл CH_2Cl_2 . Через 4.5 ч выдерживания при комнатной температуре в реакционной смеси по данным ТСХ еще остался непрореагировавший исходный ацетилен **4a**, вследствие чего прибавили вторую порцию S_2Cl_2 (0.03 мл) в течение 25 мин. Через 22 ч реакционную смесь вылили в воду, и экстрагировали хлористым метиленом. Органические экстракты промыли водой, и упарили. Полученный остаток экстрагировали петролейным эфиром. С чёрного нерастворившегося остатка (160 мг) декантировали полученный раствор и упарили. В результате получено 170 мг масла, которое хроматографировали на колонке с SiO_2 (элюент смесь этилацетата с петролейным эфиром, 1 : 3). Полученное соединение перекристаллизовали из метанола, что привело к в-ву массой 84 мг (масло) (выход 37%). Его спектр ПМР совпадает со спектром хлорэтилена **19**.

Синтез и исследование 4-гетарил-5,6-бис(2,5-диметилтиен-3-ил)-2-фенил-4H-1,3-тиазинов **20a-e**

Изучение фотохромных свойств тиазинов **20a-e** проведено в Центре фотохимии РАН Ю.П.Строкачем, Т.М.Валовой, З.О. Голотюк под руководством В.А.Барачевского.

Спектрально-кинетические исследования проводили в растворах в толуоле марки «A.C.S.spectrophotometric grade». Концентрация соединений в растворе составляла $C = 2 \cdot 10^{-4}$ М. Измерения проводили в кювете толщиной 3 мм. Спектры поглощения открытой и циклической форм фотохромных соединений измеряли на спектрофотометре Shimadzu UV-VIS в спектральном диапазоне 200-800 нм. Циклическую форму получали после фотовозбуждения раствора излучением ртутной лампы ДРШ-250 через УФ светофильтр, выделяющий излучение с $\lambda = 313$ нм.

Кинетику фотоокрашивания растворов дитиенилтиазинов измеряли на длине волны максимума полосы поглощения при облучении предварительно обесцвеченных растворов этих соединений тем же излучением. Кинетику фотообесцвечивания – при облучении предварительно окрашенных растворов этих соединений излучением ртутных линий лампы ДРШ-250 в видимой области спектра, выделяемых с помощью соответствующих стеклянных фильтров.

С целью ускорения испытания фотохромных соединений на цикличность фотохромных превращений проводили сравнительное исследование фотодеградации дитиенилтиазинов при воздействии на их растворы излучения высокой интенсивности. Фоторазложение растворов характеризовалось уменьшением оптической плотности фотостационарного состояния в максимуме поглощения циклической формы при непрерывном облучении фильтрованным ($\lambda=313$ нм) или нефильтрованным светом ртутной лампы ДРШ-250.

Кинетика термической изомеризации фотоиндуцированной формы дитиенилтиазинов была получена путем периодического (с интервалом несколько дней) измерения спектров поглощения растворов. В промежутках между измерениями растворы хранились в защищенном от света месте.

4-Гетарил-5,6-бис(2,5-диметил-3-тиенил)-2-фенил-4H-1,3-тиазины 20a-e (общая методика)

В 3 мл сухого хлороформа растворили 0.20 г (0.81 ммоль) 1,2-бис(2,5-диметил-3-тиенил)ацетилена **4a**, 0.11 г (0.81 ммоль) тиобензамида и 0.81 ммоль соответствующего альдегида. К полученному раствору при перемешивании прибавили за 15 мин при температуре, указанной в табл. **5**, 0.21 мл (1.62 ммоль) эфирата трехфтористого бора в 1 мл хлороформа и перемешивали полученный темный раствор при той же температуре 1 ч. Далее раствор выдержали, как указано в табл. **6**. Обработывали реакционную смесь 5% водным раствором аммиака, отделили образовавшуюся водную фазу, водный слой экстрагировали хлороформом, объединенные органические фазы промывали водой до нейтральной реакции и сушили хлористым кальцием. После отделения осушителя и упаривания растворителя полученный твердый остаток хроматографировали на колонке с SiO₂ (элюент – смесь петролейного эфира (40-70°C) с диэтиловым эфиром, 95:5). Характеристики полученных соединений приведены ниже и в табл. 6 и 7.

Таблица 6

Условия синтеза и характеристики соединений **20a–e**

Со- едине- ние	Продолжи- тельность р-ции, ч (т-ра, °С)	Брутто- формула	Найдено, % Вычислено, %				Т. пл., °С (из MeCN)	Вы- ход, %
			C	H	N	S		
20a	21 (~20)	C ₂₆ H ₂₃ NS ₄	<u>65.28</u> 65.37	<u>4.96</u> 4.85	–	<u>26.81</u> 26.85	106– 108	18
20b	19 (–5)	C ₂₆ H ₂₃ NS ₄	<u>65.50</u> 65.37	<u>4.72</u> 4.85	<u>2.85</u> 2.93	<u>26.93</u> 26.85	104– 106	23
20c	28 (~20)	C ₂₈ H ₂₇ NS ₄	<u>66.88</u> 66.49	<u>5.86</u> 5.38	<u>2.64</u> 2.77	<u>24.62</u> 25.36	масло	35
20d	20 (15)	C ₂₇ H ₂₅ NOS ₃	<u>67.87</u> 68.17	<u>5.73</u> 5.30	<u>3.05</u> 2.94	<u>19.48</u> 20.22	154– 155	19
20e	22 (18)	C ₂₇ H ₂₅ NS ₄	<u>65.70</u> 65.95	<u>4.95</u> 5.12	<u>3.22</u> 2.85	<u>25.08</u> 26.08	130– 131	24

Таблица 7

Спектры ЯМР ¹H соединений **20a–e**

Соеди- нение	Химические сдвиги, δ, м. д.					
	Н-4, с	Тиофеновые циклы, с		Het*	Ph**	Сигналы метильных групп, с
		Н-4'	Н-4''			
20a	6.35	6.46	6.54	7.20 (д, Н-α'), 7.13 (д, Н-β), 6.95 (д. д, Н-β')	8.00 (д. д, о-Н _{Ph}); 7.44 (м, m-Н _{Ph} + p-Н _{Ph})	2.36, 2.33 (С-2'')- и (С-5'')-СН ₃ , 2.12, 1.85 С(2')- и С(5')-СН ₃
20b	6.14	6.38	6.51	7.30 (с, Н-α), 7.25 (д. д, Н-α'), 7.20 (д, Н-β')	8.00 (д. д, о-Н _{Ph}), 7.44 (м, m-Н _{Ph} + p-Н _{Ph})	2.36, 2.33 (С-2'')- и (С-5'')-СН ₃ , 2.11, 1.84 (С-2')-СН ₃ и (С-5')-СН ₃
20c	5.94	6.30	6.57	6.95 (с, Н-β')	8.02 (д. д, о-Н _{Ph}), 7.43 (д. д. д, m-Н _{Ph} + p-Н _{Ph})	2.36, 2.33 (С-2'')- и (С-5'')-СН ₃ , 2.11, 1.84 (С-2')- и (С-5')-СН ₃
20d	6.11	6.48	6.56	6.24 (д, Н-β), 5.88 (д, Н-β')	8.01 (д. д, о-Н _{Ph}), 7.44 (м, m-Н _{Ph} + p-Н _{Ph})	2.36, 2.34 (С-2'')- и (С-5'')-СН ₃ , 2.28, СН ₃ фур, 2.08, 1.85 (С-2')- и (С-5')-СН ₃
20e	6.29	6.49	6.56	6.91 (д, Н-β), 6.58 (д, Н-β')	8.00 (д, о-Н _{Ph}), 7.46 (м, m-Н _{Ph} + p-Н _{Ph})	2.37, 2.34 (С-2'')- и (С-5'')-СН ₃ , 2.44, СН ₃ тиоф, 2.11, 1.86 (С-2')- и (С-5')-СН ₃

* КССВ, J, Гц: **20a** – J₄₅ = 5.2, J₃₄ = 3.9; **20b** – J₄₅ = 4.6, J₂₅ = 1.3; **20d** – J₃₄ = 3.3; **20e** – J₃₄ = 2.6.** J_{om} = 7.9, J_{mp} = 7.2–7.4, J_{op} = 2.0.

5,6-Бис(2,5-диметил-3-тиенил)-4-(2-тиенил)-2-фенил-4H-1,3-тиазин (20a).

Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 477 $[M]^+$ (28), 445 $[M - S]^+$ (84), 375 $[M - \text{PhCN}]^+$ (76), 246 $[\text{HetC}\equiv\text{CHet}]^+$ (32), 103 $[\text{PhCN}]^+$ (100).

5,6-Бис(2,5-диметил-3-тиенил)-4-(3-тиенил)-2-фенил-4H-1,3-тиазин (20b).

Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 477 $[M]^+$ (85), 445 $[M - S]^+$ (100), 374 $[M - \text{PhCN} - \text{H}]^+$ (91), 246 $[\text{HetC}\equiv\text{CHet}]^+$ (30), 103 $[\text{PhCN}]^+$ (81).

4,5,6-Трис(2,5-диметил-3-тиенил)-2-фенил-4H-1,3-тиазин (20c).

Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 505 $[M]^+$ (41), 473 $[M - S]^+$ (16), 402 $[M - \text{PhCN}]^+$ (76), 387 $[M - \text{PhCN} - \text{Me}]^+$ (100), 246 $[\text{HetC}\equiv\text{CHet}]^+$ (46), 103 $[\text{PhCN}]^+$ (53).

5,6-Бис(2,5-диметил-3-тиенил)-4-(5-метил-2-фурил)-2-фенил-4H-1,3-тиазин (20d).

Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 475 $[M]^+$ (36), 460 $[M - \text{Me}]^+$ (6), 443 $[M - S]^+$ (11), 372 $[M - \text{PhCN}]^+$ (100), 357 $[M - \text{PhCN} - \text{Me}]^+$ (45), 246 $[\text{HetC}\equiv\text{CHet}]^+$ (16), 103 $[\text{PhCN}]^+$ (77). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 161.03, C(2), 152.03, α -C, 149.55, α' -C, 137.17, C(5')_{тиоф}, 135.78, C(5''), 135.44, *unco*-C_{Ph}, 133.89, C(2'), 135.23, C(2''), 131.20, C(4)_{Ph}, 128.56, C(3) и C(5)_{Ph}, 127.81, C(2) и C(6)_{Ph}, 126.58, C(4'), 126.04, C(4''), 123.83, C(5), 108.64, β' -C, 106.04, β -C, 64.17, C(4), 15.33 и 15.27, Me при C(5') и C(5''), 14.33, Me при α' -C, 14.24 и 13.87, Me при C(2') и C(2'').

5,6-Бис(2,5-диметил-3-тиенил)-4-(5-метил-2-тиенил)-2-фенил-4H-1,3-тиазин (20e).

Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 491 $[M]^+$ (61), 476 $[M - \text{Me}]^+$ (5), 459 $[M - S]^+$ (100), 388 $[M - \text{PhCN}]^+$ (72), 374 $[M - \text{PhCN} - \text{Me}]^+$ (22), 246 $[\text{HetC}\equiv\text{CHet}]^+$ (14), 103 $[\text{PhCN}]^+$ (86).

5.5. Внутри- и межмолекулярные конденсации карбонильных соединений ряда тиафена по Мак-Мурри (к разд. 4)

5.5.1. Попытки проведения внутримолекулярной конденсации 2,2,4,4-тетраметил-2,4-бис(2,5-диметил-3-тиенил)-3-тиапентан-1,5-диона

3-(α -Бромизобутироил)-2,5-диметилтиофен (21)

А. К смеси 3.4 г (30 ммоль) тиафена **5a** и 3.23 г (30 ммоль) изобутироилхлорида в 20 мл 1,2-дихлорэтана прибавляли по каплям 5.75 г (30 ммоль) TiCl_4 в 5 мл дихлорэтана, поддерживая температуру в интервале $-20 \div -30^\circ\text{C}$, перемешивали при охлаждении еще 3 ч, вылили на лед, охладили, отделили органический слой, водный экстрагировали хлороформом. Объединенный экстракт промывали водой и сушили MgSO_4 . Перегонкой остатка после удаления растворителя получили 4.18 г (выход 75.7%) тиафена **21**, т. кип. $85-87^\circ\text{C}$ (1 мм). Найдено, %: С 65.69, Н 8.03, S 17.41. $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{OS}$. Вычислено, %: С 65.89, Н 7.74, S 17.59. Спектр ЯМР ^1H : δ , м.д.: 1.14 (6H, д, Me_2CH), 2.38 (3H, с, 5- CH_3), 2.62 (3H, с, 2- CH_3),

3.18 (1H, кв, Me_2CH), 6.95 (1H, с, 4-H). К раствору 2.00 г (11 ммоль) продукта ацилирования в 15 мл хлороформа прибавили в течение 1 ч раствор 1.75 г (11 ммоль) брома в 5 мл хлороформа, поддерживая температуру в интервале 30-35°C. Наблюдалось поглощение брома и выделение HBr . Смесь перемешивали еще 20 мин, вылили в воду, отделили органический слой, водный экстрагировали хлороформом. Объединенный экстракт промывали водой и сушили MgSO_4 . Перегонкой остатка после удаления растворителя получили 2.38 г (выход 83%) бромкетона **21**, т. кип. 105-107°C (1 мм), спектр ЯМР ^1H : δ , м.д.: 1.98 (6H, с, 2 Me боковой цепи), 2.42 (3H, с, 5- CH_3), 2.58 (3H, с, 2- CH_3), 7.47 (1H, с, 4-H). По данным ТСХ кетон содержит небольшую примесь, которую из-за её низкого содержания не удастся идентифицировать методом ЯМР ^1H .

Б. Ацилирование тιοфена **5a** бромангидридом α -бромизомасляной кислоты в присутствии TiCl_4 (все реагенты в эквимольном соотношении) проводили в 1,2-дихлорэтано при -20 ÷ -25°C. Выход 28%, т. кип. 102-110°C (1 мм). Спектр ЯМР ^1H идентичен описанному выше. По данным ТСХ кетон содержит небольшую примесь (возможно, продукт дегидробромирования), которую из-за её низкого содержания не удастся идентифицировать методом ЯМР ^1H .

Диэтиловый эфир α, α' -тиобисизомасляной кислоты (**25**)

А. Реакцию этилового эфира α -бромизомасляной кислоты с NaSH в бензоле проводили по методике²⁸⁶. Выход 20%, т. кип. 101-105 °C (1 мм). Спектр ЯМР ^1H : δ , м.д.: 1.26 (3H, т, CH_3CH_2), 1.49 (6H, с, 2 CH_3), 4.25 (2H, кв, CH_3CH_2), что согласуется с данными²⁸⁷.

Б. В токе азота в 25 мл бензола последовательно внесли 6.67 г (34 ммоль) данного бромэфира, 10.3 г (43 ммоль) $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 1.72 г (3.4 ммоль) БТФ и раствор 1.5 г NaOH в 1.5 мл воды. Полученную смесь нагревали при перемешивании в токе N_2 при 70-72 °C 1 ч (по данным ТСХ исходный бромэфир отсутствует), после чего охладили, отделили бензольный слой, водный экстрагировали бензолом. Объединенный бензольный экстракт промывали водой и сушили MgSO_4 . Перегонкой остатка после удаления растворителя получили 3.3 г (выход 73.6%) эфира **25**, т. кип. 152-153°C (22 мм), спектр ЯМР ^1H которого идентичен приведенному выше.

В. При попытке использования в качестве катализатора полиэтиленгликоля PEG-300 реакция не идет.

2,2,4,4-Тетраметил-2,4-бис(2,5-диметил-3-тиенил)-3-тиапентан-1,5-дион (**22**)

В токе азота в 15 мл бензола последовательно внесли 2.3 г (8.8 ммоль) бромкетона **21**, 5.29 г (22 ммоль) $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 0.22 г (0.44 ммоль) $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Bu}_3\text{P}^+\text{Br}^-$ (БТФ), 0.58 г NaOH и 0.4 мл воды. Полученную смесь нагревали при перемешивании в токе N_2 при 72-75°C 1 ч (по данным ТСХ исходный бромкетон отсутствует), после чего охладили, отделили бензольный

слой, водный экстрагировали бензолом. Объединенный бензольный экстракт промывали водой и сушили MgSO_4 . Полученное после удаления растворителя масло (1.7 г) содержит по данным ТСХ и ЯМР ^1H наряду с целевым продуктом примесь двух веществ (~10%). Вымораживанием из эфирного раствора указанного масла выделено 1.35 г (выход 77%) кетосульфида **22**, $T_{\text{пл}} = 84\text{--}85^\circ\text{C}$ (из водного этанола). Найдено, %: С 60.60, Н 6.83, S 22.94. $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{S}_3$. Вычислено, %: С 60.88, Н 6.64, S 24.37. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3): δ , м.д.: 1.49 (6H, с, Me_2C), 2.40 (3H, с, 5- CH_3), 2.52 (3H, с, 2- CH_3), 7.54 (1H, с, 4-H).

Попытки циклизации кетосульфида **22**

А. К взвеси 0.88 г (13.5 ммоль) Zn- пыли в 50 мл ТГФ в токе азота при 5°C и перемешивании прибавили 1.27 г (6.9 ммоль) TiCl_4 , после чего кипятили смесь 1 ч, охладили до комнатной температуры и прибавили в течение 5 ч раствор 1.2 г (3.04 ммоль) сульфида **3** в 50 мл ТГФ. Смесь оставили на 16 ч, кипятили 8 ч в токе азота и снова оставили на 16 ч. К полученному прозрачному раствору с белым осадком добавили раствор 1.5 г поташа в 5 мл воды и 50 мл эфира. Отделили осадок, промыли его несколько раз эфиром (всего 50 мл). Объединенный органический слой промыли водой и высушили над MgSO_4 . После удаления эфира получили желтоватое масло (1.28 г), из которого с помощью препаративной ТСХ на силикагеле (элюент петролейный эфир-этилацетат, 15:1), получили 0.9 г (75%) исходного сульфида **22** и 0.19 г (выход 21%) 3-изобутироил-2,5-диметилтиофена (**24**), идентичного по спектру ЯМР ^1H приведенному выше образцу.

Б. К 0.313 г (2.03 ммоль) TiCl_3 прибавили при 18°C в атмосфере аргона 10 мл ТГФ и 0.038 г (1.015 ммоль) LiAlH_4 , кипятили смесь 30 мин, после чего охладили до 15°C и прибавили по каплям раствор 0.2 г (0.51 ммоль) дикетосульфида **22** в 10 мл ТГФ. Смесь оставили на 30 мин при 15°C , кипятили 30 мин в токе аргона и оставили на 16 ч. Полученную черную смесь кипятили 140 мин, причем образовался раствор светлокоричневого цвета, к которому после охлаждения добавили 8 мл этилацетата, выдержали 15 мин и отфильтровали небольшое количество осадка. Фильтрат упарили, добавили к остатку (густое масло) 2 мл гексана и охладили до -15°C , после чего отфильтровали ~0.05 г коричневого осадка, последний промыли несколькими мл гексана. Упариванием объединенного гексанового раствора получили около 0.2 г масла, которое по данным ЯМР ^1H содержало 3-изобутироил-2,5-диметилтиофен (**24**) (~60%) и смесь (~1:1) двух соединений, являющихся, по-видимому, 2,2,5,5-тетраметил-3,4-бис(2,5-диметил-3-тиенил)тиофеном **23** и 2,2,5,5-тетраметил-3,4-бис(2,5-диметил-3-тиенил)тетрагидротиофеном **26** (по ~15%), а также ~10% неидентифицированных примесей. Колоночной хроматографией на силикагеле (элюент – смесь петролейного эфира с этилацетатом, 50:1) были последовательно выделены фракции 1 (0.07 г), содержащая 2,2,5,5-тетраметил-3,4-бис(2,5-

диметил-3-тиенил)тиофен (23) и 2,2,5,5-тетраметил-3,4-бис(2,5-диметил-3-тиенил)тетрагидротиофен (26), и 2 (0.11 г), содержащая кетон 24. Спектр ЯМР ^1H кетона 24 идентичен приведенному выше. Спектр ЯМР ^1H смеси 23 и 26 (δ , CDCl_3 , м.д): 1.30 (24H, с, Me_2C), 1.77 и 1.88 (по 3H, с, 2-Me), 2.19 (2H, уш., $\text{H}_{\text{тиофан}}$), 2.29 и 2.42 (по 3H, с, 5-Me), 6.00 и 6.58 (по 1H, с, 4-H).

5.5.2. Синтез и фотохромные свойства тетракис(3,5-диметил-2-тиенил)- и тетракис(2,5-диметил-3-тиенил)этиленов

Изучение фотохромных и люминесцентных свойств этиленов 27 и 28 проведено совместно с Б.В.Набатовым.

Спектры поглощения и флуоресценции растворов соединений 27 и 28 при их облучении УФ- и видимым светом измерены на двухканальном спектрофотометре СФ-256 УВИ и спектрофлуориметре "Флюорат-02 Панорама" с использованием люминесцентного осветителя ОИ-18А с ртутно-кварцевой лампой ДРК-120. Концентрация растворов соединений 27 и 28 в ацетонитриле $C = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Измерения проводились в кварцевых 10 мм кюветах в следующих режимах: шаг монохроматоров 1 нм; ширина щели 3 нм; усреднение при каждом шаге по 3 – 5 точкам. Основные результаты приведены в табл. 3 (см в обсуждении, гл. 4).

Исходный цвет раствора соединения 27 при указанной выше концентрации – бледно-желтый с зеленоватым оттенком. Спектры поглощения данного раствора измерялись при его попеременном (через 4 минуты) облучении через светофильтры на 368 и 321 нм. После облучения цвет раствора явно не изменился.

Измерение спектров флуоресценции соединения 27 проводилось до облучения раствора в режиме сканирования по длине волны испускания при возбуждении на двух длинах волн: $\lambda_{\text{Ex } 1} = 300$ нм и $\lambda_{\text{Ex } 2} = 380$ нм. Это позволило выявить две полосы флуоресценции с максимумами испускания в области 330 и 530 нм.

Исходный раствор соединения 28 прозрачен в видимой области спектра. После облучения раствор приобрел бледно-желтый цвет, что объясняется возникновением закрытой формы 28В с максимумом поглощения $\lambda_{\text{Вmax}} = 450$ нм. При облучении раствора в области этой новой полосы поглощения произошел переход закрытой формы соединения в открытую. Раствор при этом стал бесцветным. Такой цикл раскрытия-закрытия был выполнен несколько раз для проверки фотохромных свойств данного соединения.

Измерение спектров флуоресценции соединения 28 проводилось аналогично измерениям соединения 27. При возбуждении исходного раствора светом с длиной волны $\lambda_{\text{Ex}} = 340$ нм раствор люминесцирует в области 400 нм.

3,5-Диметилтиофен-2-карбальдегид

Оксохлорид фосфора (5.1 мл, 8.54 г, 55.8 ммоль) прибавили при 10°C к 9.7 г (132.8 ммоль) ДМФА, выдержали образовавшийся комплекс 10 мин при 75-80°C, охладили до 10°C, прибавили тиофен **5b** (5 г, 44.6 ммоль). Образовавшийся бурый раствор нагревали при 70-75°C 3 ч, охладили до комнатной температуры и разлагали густую смесь 15% раствором ацетата натрия (30 мл), экстрагировали хлороформом (5 x 30 мл), промывали водой и сушили над MgSO₄. После удаления растворителя перегонкой выделили 4.15 г (выход 66%) альдегида, т. кип. 120°C (15 мм), что согласуется с данными²⁸⁸.

2,5-Диметилтиофен-3-карбальдегид

К раствору 8.6 г (5.0 мл, 45.49 ммоль) TiCl₄ в 15 мл хлороформа при -2-0°C за 13 мин одновременно прибавили из двух воронок 2.00 г (17.82 ммоль) тиофена **5a** и 2.66 г (2.10 мл, 23.17 ммоль) α,α-дихлорметилового эфира, и выдержали реакционную смесь при 0°C 10 мин. Затем подняли температуру до комнатной, и перемешивали реакционную смесь 30 мин, после чего вылили на лёд, подкисленный HCl. Отделили органический слой, водный – экстрагировали хлористым метиленом, объединенные органические фракции промыли водой, водным содовым раствором, водой, и сушили над MgSO₄. После отгонки растворителя остаток перегнали. Получено 1.90 г (выход 76%) альдегида, T_{кип} = 94°C/ 8 мм рт. ст., что соответствует данным работы²⁸⁹.

3,5-Диметилтиофен-2-карбоновая кислота (**31**)

К раствору 3,5-диметилтиофен-2-карбальдегида (1.8 г, 12.9 ммоль) в 40 мл ацетона прибавили при перемешивании и охлаждении водяной баней (≤20°C) 12 мл реактива Джонса (приготовлен из 39 г CrO₃, 117 мл воды и 30 мл конц. H₂SO₄) с такой скоростью, чтобы оранжевая окраска исчезала. Смесь перемешивали 6 ч при комнатной температуре, декантировали раствор с зеленого осадка Cr₂O₃, концентрировали до ~1/10 объема, осадок промыли эфиром. Эфирный раствор объединили с упаренным ацетоновым раствором, отмыли водой от серной кислоты и экстрагировали кислоту **31** насыщенным раствором NaHCO₃. После подкисления содового раствора конц. HCl выпадает 0.86 г кислоты **31**, T_{пл} = 170-173°C, что соответствует данным работы²⁸⁸. Из эфирного раствора после упаривания получен остаток (0.6 г), содержащий исходный альдегид. Дополнительное окисление его реактивом Джонса дает еще 0.25 г кислоты **31**, суммарный выход 1.11 г (~55%).

2,5-Диметилтиофен-3-карбоновая кислота (**32**)

Получена аналогично кислоте **31**, выход 65%, T_{пл} = 114-115°C, что соответствует литературным данным²⁹⁰.

Хлорангидрид 3,5-диметилтиофен-2-карбоновой кислоты

Получен действием на кислоту **31** (1.47 г, 9.4 ммоль) тионилхлорида (0.75 мл, 10.4 ммоль) в присутствии каталитического количества ДМФА. Смесь перемешивали 3 ч при комнатной температуре, остаток после удаления SOCl_2 перегнали (т. кип. 97°C . 2.5 мм), выход 1.85 г (62.5%), использован без дополнительной очистки.

Хлорангидрид 2,5-диметилтиофен-3-карбоновой кислоты

Получен из кислоты **32** аналогично методике получения хлорангидрида кислоты **31**, выход 65%.

Бис(3,5-диметил-2-тиенил)кетон (29)

К раствору 0.8 г (4.6 ммоль) хлорангидрида кислоты **31** и 0.52 г (4.7 ммоль) тиофена **5b** в 10 мл CH_2Cl_2 при перемешивании прибавили порциями 0.68 г (5.1 ммоль) AlCl_3 , смесь выдерживали 4 ч, после чего вылили в воду, экстрагировали хлористым метиленом, высушили над MgSO_4 . Остаток после упаривания растворителя перекристаллизовали из гексана. Выход 72%, $T_{\text{пл}} = 60^\circ\text{C}$. Найдено, %: С 62.26; Н 6.19; S 25.05. $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{OS}_2$. Вычислено, %: С 62.36; Н 5.64; S 25.61.

Бис(2,5-диметил-3-тиенил)кетон (30)

Получен из 2,5-диметилтиофена аналогично кетону **29**. Выход 85%, $T_{\text{пл}} = 65^\circ\text{C}$, что соответствует данным работы²⁹⁰.

Спектр ЯМР ^1H (δ , CDCl_3 , м.д): 2.40 (6H, с, 2- CH_3), 2.56 (6H, с, 5- CH_3), 6.76 (2H, с, 4-Н).

Конденсации бис(3,5-диметил-2-тиенил)кетона (29) и бис(2,5-диметил-3-тиенил)кетона (30) по Мак-Мурри

А. К 10 мл сухого ТГФ в атмосфере аргона прибавляли по каплям при температуре $\leq 5^\circ\text{C}$ 0.63 г (3.3 ммоль) TiCl_4 , затем вносили порциями 0.425 г (6.6 ммоль) Zn-порошка и раствор 0.55 г (2.2 ммоль) кетона **29** в 6 мл ТГФ. Смесь черного цвета выдерживали при температуре $\leq 5^\circ\text{C}$ 2 ч, добавляли 0.2 мл сухого пиридина и кипятили до исчезновения окраски (10 ч). Смесь обрабатывали раствором 2 г поташа в 20 мл воды, отфильтровывали выпавший неорганический осадок, промывали его эфиром, водный раствор экстрагировали эфиром. Объединенные эфирные экстракты сушили над MgSO_4 и упаривали. При добавлении к остатку нескольких миллилитров гексана выпадал осадок **тетракис[3,5-ди(2-тиенил)]этана (33)**, 0.34 г (65%), $T_{\text{пл}} = 207\text{--}210^\circ\text{C}$ (из гексана). Найдено, %: С 66.19; Н 6.47; S 26.68. $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{S}_4$. Вычислено, %: С 66.33; Н 6.42; S 27.24. Спектр ЯМР ^1H : δ , м.д.: 1.99 (12H, с, 4 Me), 2.31 (12H, с, 4 Me), 4.91 (2H, с, 2 $\text{H}_{\text{этан.}}$), 6.27 (4H, с, $\text{H}_{\text{тиоф.}}$). Масс-спектр, m/z (I отн., %): 235 (100) $[\text{M}/2]^+$.

Смесь 0.25 г (1 ммоль) кетона **30**, 0.2 г (1.05 ммоль) TiCl_4 , 0.15 г (2.25 ммоль) Zn-порошка и 0.086 мл пиридина в 5 мл сухого ТГФ кипятили в атмосфере аргона 7 ч. Полученную густую массу обрабатывали 50 мл 10% раствора поташа и экстрагировали метилендихлоридом. Экстракт промывали и сушили над MgSO_4 . После упаривания CH_2Cl_2 к остатку добавляли 3 мл бензола и отделяли 0.04 г вещества с $T_{\text{пл}} = 230\text{--}248^\circ\text{C}$, представлявшего собой по данным спектра ^1H ЯМР (см. ниже) **тетракис[2,5-ди(3-тиенил)]этан (34)** с примесью этилена **28**. Из масла после упаривания бензольного раствора при добавлении гексана выпало 0.05 г вещества с $T_{\text{пл}} = \sim 200^\circ\text{C}$, которое по данным спектра ^1H ЯМР представляет собой **тетракис[2,5-ди(3-тиенил)]этилен (28)** с примесью этана **34**. Общий выход соединений **28** и **34** $\sim 40\%$.

Б. В 8 мл сухого ТГФ в атмосфере аргона последовательно вносили при охлаждении 0.36 г (2.4 ммоль) TiCl_3 и 0.045 г (1.2 ммоль) LiAlH_4 , полученную смесь кипятили 30 мин до образования восстанавливающей черной смеси. Смесь охлаждали, добавляли к ней 0.3 г (1.2 ммоль) кетона **29** в 2 мл сухого ТГФ. После 15 мин выдержки при $\sim 20^\circ\text{C}$ смесь кипятили до исчезновения окраски (6.5 ч). К реакционной массе добавили 15 мл ТГФ и 15 мл эфира, после чего вылили в 10 мл воды, отфильтровали выпавший осадок, органический слой отделили, водный – экстрагировали эфиром. Объединенный экстракт промыли водой и высушили над MgSO_4 . Остаток после упаривания эфира дополнительно очищали, пропуская через слой силикагеля (элюент – петролейный эфир – этилацетат, 100:1) и после удаления элюента получили 0.27 г (суммарный выход 70%) смеси соединений **27** и **33** в соотношении 4.5:1 (^1H ЯМР).

Тетракис[3,5-ди(2-тиенил)]этилен (27) получен отмытием смеси продуктов **27** и **33** гексаном, $T_{\text{пл}} = 170\text{--}173^\circ\text{C}$. Найдено, %: С 66.42; Н 6.13; S 27.05. $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{S}_4$. Вычислено, %: С 66.62; Н 6.02; S 27.35. Спектр ЯМР ^1H : δ , м.д.: 1.80 (12H, с, 4 Me), 2.35 (12H, с, 4 Me), 6.35 (4H, с, $\text{H}_{\text{тиоф}}$). Масс-спектр, m/z (I отн., %): 468 (27) M^+ , 235 (100) $[\text{M}/2 + \text{H}]^+$.

Полученную, как указано выше, смесь из 0.25 г (1.6 ммоль) TiCl_3 , 0.03 г (0.8 ммоль) LiAlH_4 и 0.2 г (0.8 ммоль) кетона **30** в 8 мл сухого ТГФ кипятили (7.5 ч), обработали 5 мл ТГФ, 5 мл эфира и 10 мл воды. Органический слой отделили, водный – экстрагировали эфиром. Экстракт промыли водой и высушили над MgSO_4 . Остаток после упаривания эфира – масло, содержащее соединения **28** и **34** в соотношении 6:1 (^1H ЯМР). После добавления 3 мл гексана выделили твердый продукт, представляющий собой этилен **28** 90%-ной чистоты (^1H ЯМР). Остаток разделяли на колонке, вымывая смесью петролейного эфира с этилацетатом, 50:1. Получили еще 0.02 г соединения **28** (суммарный выход 0.11 г, 58%) и ~ 0.02 г этана **34**.

Тетракис[2,5-ди(3-тиенил)]этилен (28) получен отмыванием указанной выше смеси гексаном, $T_{пл} = 198^{\circ}\text{C}$. Найдено, %: С 66.27; Н 6.14; S 27.43. $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{S}_4$. Вычислено, %: С 66.62; Н 6.02; S 27.35. Спектр ЯМР ^1H : δ , м.д.: 1.89 (12H, с, 4 Me), 2.24 (12H, с, 4 Me), 6.15 (4H, с, $\text{H}_{\text{тиоф.}}$). Масс-спектр, m/z (I отн., %): 468 (33) M^+ , 235 (100) $[\text{M}/2+\text{H}]^+$

Тетракис[2,5-ди(3-тиенил)]этан (34) выделен хроматографически, $T_{пл} = 247\text{-}250^{\circ}\text{C}$. Найдено, %: С 66.15; Н 6.54; S 26.91. $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{S}_4$. Вычислено, %: С 66.33; Н 6.42; S 27.24. Спектр ЯМР ^1H : δ , м.д.: 2.08 (12H, с, 4 Me), 2.25 (12H, с, 4 Me), 4.31 (2H, с, 2 $\text{H}_{\text{этан.}}$), 6.47 (4H, с, $\text{H}_{\text{тиоф.}}$). Масс-спектр, m/z : 235 $[\text{M}/2]^+$.

ВЫВОДЫ

1. Разработана новая стратегия синтеза фотохромных дигетарилэтенов, принципиальной особенностью которой является образование системы *цис*-дигетарилэтена из дигетарилацетиленна на основе реакций циклоприсоединения.
2. Разработаны синтезы тетратиенилэтиленов – фотохромных дитиенилэтенов нового типа, в которых *цис-транс*-изомеризация вырождена, вследствие чего отпадает необходимость в закреплении *цис*-формы.
3. С использованием модифицированного метода ацилирования тиюфена и его гомологов в присутствии хлористого алюминия и пиридина получены 1,2-дитиенилэтандионы.
4. Разработаны синтезы новых симметричных и несимметричных α -дикетоннов индольного ряда, основанные на использовании хлорангидридов индолилглиоксиловых кислот в качестве ацилирующих агентов в реакциях с производными индола, тиюфена и бензотиюфена.
5. Реакцией полярного [4+2]-циклоприсоединения 1,2-бис(2,5-диметил-3-тиенил)ацетиленна с тиобензамидом и альдегидами ряда тиюфена и фурана впервые получены 4-гетарил-5,6-бис(2,5-диметилтиен-3-ил)-2-фенил-4*H*-1,3-тиазины, для которых изучены фотохромные свойства.
6. Обнаружена новая реакция с образованием производных 3*H*-пиразоло[3,4-с]хинолинов при действии гидразина на симметричные и несимметричные 1-гетарил-2-(2-метил-3-индолил)этандионы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- ¹ A. C. Cope, D. S. Smith, R. J. Cotter, *Org. Synth. Coll. Vol.* **IV**, 377 (1963).
- ² A. T. Blomquist, R. E. Burge, Jr., A. C. Sucsy, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 3636.
- ³ V. Prelog, K. Schenker, H. H. Günthard, *Helv. Chim. Acta*, 1952, **35**, 1598.
- ⁴ A. Krebs, *Tetr. Lett.*, 1968, **43**, 4511.
- ⁵ M. S. Newman, D. E. Reid, *J. Org. Chem.*, 1958, **23**, 665.
- ⁶ J. Tsuji, H. Takahashi, T. Kajimoto, *Tetr. Lett.*, 1973, **46**, 4573.
- ⁷ H. Meier, *Synthesis*, 1972, **5**, 253.
- ⁸ D. P. Bauer, R. S. Macomber, *J. Org. Chem.*, 1976, **41**, 2640.
- ⁹ F. Ramirez, R. B. Mitra, N. B. Desai, *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, **82**, 2651.
- ¹⁰ T. Mukaiyama, H. Nambu, T. Kumamoto, *J. Org. Chem.*, 1964, **29**, 2243.
- ¹¹ F. Ramirez, N. B. Desai, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, **85**(20), 3252-8.
- ¹² M. R. Mahran, W. M. Abdoh, M. D. Khidre, *Monatsch. Chem.*, 1990, **121**(1), 51-8.
- ¹³ J. M. Brittain, R. A. Jones, S. A. N. Taheri, *Tetr.*, 1992, **48**(36), 7609-18.
- ¹⁴ J. Klein, E. Gurfinkel, *Tetr. Lett.*, 1970, **26**, 2127.
- ¹⁵ F. Bohlmann, P. Herbst, *Chem. Ber.*, 1962, **95**(15), 2945-55.
- ¹⁶ A.-B. Hörnfeldt, J. S. Gronowitz, S. Gronowitz, *Acta. Chem. Scand.*, 1968, **22**(8), 2725-7.
- ¹⁷ R. M. Kellog, M. B. Groen, H. Wynberg, *J. Org. Chem.*, 1967, **32**(10), 3093-100.
- ¹⁸ S. T. D. Gough, S. Trippett, *J. Chem. Soc.*, 1962, 2333-7.
- ¹⁹ I. Lalezari, A. Shafiee, M. Yalpani, *Angew. Chem.*, 1970, **82**(12), 484.
- ²⁰ E. М. Вернигор, В. К. Шалаев, Е. А. Лукьянец, *ЖОрХ*, 1979, **15**(3), 651-2.
- ²¹ Y. Okude, T. Hiyama, H. Nozaki, *Tetr. Lett.*, 1977, **43**, 3829-30.
- ²² T. Hiyama, Y. Okude, K. Kimura, H. Nozaki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1982, **55**(2), 561-8.
- ²³ G. Jiyu, H. Hongwen, C. Weixing, B. Xiouren, S. Jian, *Wuji Huaxue*, 1987, **3**(1), 83-7. (C. A. 1988, **108**, 94130)
- ²⁴ S. Miyano, Y. Izumi, H. Hashimoto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1978, **10**, 446-7.
- ²⁵ E. J. Korey, P. L. Fuchs, *Tetr. Lett.*, 1972, **36**, 3769-72.
- ²⁶ J.-P. Beny, S. N. Dhawan, J. Kagan, S. Sundlass, *J. Org. Chem.*, 1982, **47**(11), 2201-4.
- ²⁷ M. S. Baird, M. Mitra, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1979, **13**, 563-4.
- ²⁸ A. Vaitiekunas, F. F. Nord, *J. Org. Chem.*, 1954, **19**(6), 902-6.
- ²⁹ J. Kagan, S. K. Arora, M. Bryzgis, S. N. Dhawan, K. Reid, S. P. Singh, L. Tow, *J. Org. Chem.*, 1983, **48**(5), 703-6.
- ³⁰ Z. Yang, H. B. Liu, C. M. Lee, H. M. Chang, H. N. C. Wong, *J. Org. Chem.*, 1992, **57**(26), 7248-57.
- ³¹ T. Tsuji, Y. Watanabe, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.*, 1979, **5**, 481-2.
- ³² J. M. Discher, W. J. Probst, *J. Org. Chem.*, 1972, **37**(26), 4467-9.
- ³³ R. D. Stephens, C. E. Castro, *J. Org. Chem.*, 1963, **28**(12), 3313-5.
- ³⁴ D. Brown, J. C. Craig, N. H. Dyson, J. W. Westley, *J. Chem. Soc. C*, 1966, 89-91.
- ³⁵ K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetr. Lett.*, 1975, **50**, 4467-70.
- ³⁶ C. J. Walsch, B. K. Mandal, *J. Org. Chem.*, 1999, **64**(16), 6102-4.
- ³⁷ M. Pal, N. G. Kundu, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1996, **5**, 449-51.

- ³⁸ K. Okuro, M. Furuune, M. Miura, M. Nomura, *Tetr. Lett.*, 1992, **33**(37), 5363-4.
- ³⁹ K. Okuro, M. Furuune, M. Enna, M. Miura, M. Nomura, *J. Org. Chem.*, 1993, **58**(17), 4716-21.
- ⁴⁰ L. Cassar, *J. Organometal. Chem.*, 1975, **93**, 253.
- ⁴¹ H. A. Dieck, F. R. Heck, *J. Organometal. Chem.*, 1975, **93**, 259.
- ⁴² E. Abele, R. Abele, P. Arsenyan, E. Lukevics, *Tetr. Lett.*, 2003, **44**, 3911-3.
- ⁴³ A. Arcadi, S. Cacchi, F. Marinelli, *Tetr. Lett.*, 1989, **30**(19), 2581-4.
- ⁴⁴ C. H. Cummins, *Tetr. Lett.*, 1994, **35**(6), 857-60.
- ⁴⁵ S. C. Ng, I. Novak, L. Wang, H. H. Huang, W. Huang, *Tetr.*, 1997, **53**(39), 13339-50.
- ⁴⁶ A. Suzuki, N. Miyauro, S. Abiko, M. Itoh, H. C. Brown, J. A. Sinclair, M. M. Midland, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, **95**(9), 3080-1.
- ⁴⁷ A. K. Baruah, D. Prajapati, J. S. Sandhu, *Heterocycles*, 1988, **27**(5), 1127-30.
- ⁴⁸ T. Sasaki, S. Eguchi, M. Yamauchi, T. Esaki, *J. Org. Chem.*, 1981, **46**, 1800-1.
- ⁴⁹ R. E. Banks, A. Prakash, *Tetr. Lett.*, 1973, **14**(2), 99-102.
- ⁵⁰ R. E. Banks, G. R. Sparkes, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1972, **23**, 2964-70.
- ⁵¹ M. Yokoyama, E. Nakao, K. Sujino, S. Watanabe, H. Togo, *Heterocycles*, 1990, **31**(9), 1669-85.
- ⁵² B. Loubinoux, J.-L. Colin, S. Tabbache, *J. Heterocycl. Chem.*, 1984, **21**, 1669-72.
- ⁵³ C. Ananthanarayanan, V. T. Ramakrishnan, *Ind. J. Chem., Sect B*, 1989, **28**, 228-30.
- ⁵⁴ A. R. Katritzky, I. Takahashi, C. M. Marson, *Chemica Scripta*, 1988, **28**(2), 149-55.
- ⁵⁵ R. Huisgen, H. Blaschke, *Tetr. Lett.*, 1964, **22**, 1409-13.
- ⁵⁶ W. Wirschun, M. Winkler, K. Lutz, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1998, **11**, 1755-61.
- ⁵⁷ K. Burger, W.-D. Roth, K. Neumayr, *Chem. Ber.*, 1976, **109**, 1984-90.
- ⁵⁸ K. Burger, J. Fenn, *Chem. Ber.*, 1972, **195**(12), 3814-23.
- ⁵⁹ K. Burger, W. Thenn, R. Rauh, H. Schickaneder, A. Gieren, *Chem. Ber.*, 1975, **108**(5), 1460-7.
- ⁶⁰ K. Burger, W. Thenn, R. Rauh, H. Schickaneder, *Angew. Chem.*, 1974, **86**(13), 484.
- ⁶¹ N. Dennis, A. R. Katritzky, M. Ramaiah, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1975, **15**, 1506-14.
- ⁶² O. Tsuge, H. Samura, *Tetr. Lett.*, 1973, **8**, 597-600.
- ⁶³ R. Huisgen, H. Gotthardt, R. Grashey, *Chem. Ber.*, 1968, **101**, 536-51.
- ⁶⁴ M. E. K. Cartoon, C. W. H. Cheeseman, H. Dowlatsahi, P. Sharma, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1980, **7**, 1603-6.
- ⁶⁵ J. Chastanet, G. Roussi, *J. Org. Chem.*, 1988, **53**, 3808-12.
- ⁶⁶ A. R. Katritzky, D. Feng, Y. Fang, *SynLett.*, 1999, **5**, 590-2.
- ⁶⁷ В. Н. Дрозд, Ю. М. Удачин, Г. С. Богомолова, В. В. Сергейчук, *ЖОрХ*, 1980, **4**, 883-6.
- ⁶⁸ D. L. Boger, D. R. Soenen, C. W. Boyce, M. P. Hedrick, Q. Jin, *J. Org. Chem.*, 2000, **65**(8), 2479-83.
- ⁶⁹ R. A. Carboni, R. V. Lindsey, *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, **81**, 4342-6.
- ⁷⁰ D. R. Soenen, J. M. Zimpleman, D. L. Boger, *J. Org. Chem.*, 2003, **68**(9), 3593-8.
- ⁷¹ M.-S. Yang, S.-Y. Chang, S.-S. Lu, P. D. Rao, C.-C. Liao, *SynLett*, 1999, **2**, 225-7.
- ⁷² D. Bryce-Smith, A. Gilbert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1968, **24**, 1702-3.
- ⁷³ R. Kiattansakul, J. K. Snyder, *Tetr. Lett.*, 1999, **40**(6), 1079-82.
- ⁷⁴ Н. Я. Деркач, Т. В. Краснянская, Е. С. Левченко, Т. Г. Заболотная, *ЖОрХ*, 1984, **20**(11), 2377-82.
- ⁷⁵ R. C. Larock, E. K. Yum, M. J. Doty, K. K. C. Sham, *J. Org. Chem.*, 1995, **60**(11), 3270-1.
- ⁷⁶ R. C. Larock, M. J. Doty, X. Han, *Tetr. Lett.*, 1998, **39**(29), 5143-6.

- ⁷⁷ F. Maassarani, M. Pfeffer, G. L. Borgne, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1987, **8**, 565-7.
- ⁷⁸ N. Beydoun, M. Pfeffer, *Synthesis*, 1990, **8**, 729-31.
- ⁷⁹ G. Wu, S. J. Geib, A. L. Rheingold, R. F. Heck, *J. Org. Chem.*, 1988, **53**(14), 3238-41.
- ⁸⁰ L. G. Quan, V. Gevorgyan, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 3545-6.
- ⁸¹ L. S. Liebeskind, J. R. Gaseaska, J. S. McCallum, *J. Org. Chem.*, 1989, **54**, 669.
- ⁸² A. A. Pletnev, Q. Tian, R. C. Larock, *J. Org. Chem.*, 2002, **67**, 9276-87.
- ⁸³ R. C. Larock, M. J. Doty, *J. Org. Chem.*, 1993, **58**(17), 4579-83.
- ⁸⁴ M. Periasamy, M. R. Reddy, A. Devasagayara, *Tetr.*, 1994, **50**(23), 6955-64.
- ⁸⁵ A. Devasagayara, M. Periasamy, *Tetr. Lett.*, 1989, **30**(5), 595-6.
- ⁸⁶ B. Y. Lee, Y. K. Chung, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**(19), 8793-4.
- ⁸⁷ B. Y. Lee, H. Moon, Y. K. Chung, M. Jeong, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**(5), 2163-4.
- ⁸⁸ H. Masai, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1968, **41**(3), 750-1.
- ⁸⁹ L. Hatjirapoglou, A. Varvoglis, N. W. Alcock, G. A. Pike, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans. I*, 1988, **10**, 2839-46.
- ⁹⁰ J. R. Butler, W. R. Cullen, W. E. Lindsell, P. N. Preston, S. J. Rettig, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1987, **6**, 439-41.
- ⁹¹ T. Takahashi, Z. Xi, Y. Nishihara, S. Huo, K. Kasai, K. Aoyagi, V. Denisov, E. Negishi, *Tetr.*, 1997, **53**(27), 9123-34.
- ⁹² Z. Xi, R. Hara, T. Takahashi, *J. Org. Chem.*, 1995, **60**, 4444-8.
- ⁹³ T. Takahashi, B. Shen, K. Nakajima, Z. Xi, *J. Org. Chem.*, 1999, **64**(23), 8706-8.
- ⁹⁴ X. Zhenfeng, L. Pixu, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2000, **39**(16), 2950-2.
- ⁹⁵ T. Takahashi, S. Huo, R. Hara, Y. Noguchi, K. Nakajima, W.-H. Sun, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 1094-5.
- ⁹⁶ T. Takahashi, F.-Y. Tsai, Y. Li, H. Wang, Y. Kondo, M. Yamanaka, K. Nakajima, M. Kotori, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**(18), 5059-67.
- ⁹⁷ P. J. Fagan, W. A. Nugent, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**(7), 2310-2.
- ⁹⁸ P. J. Fagan, W. A. Nugent, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 1880-9.
- ⁹⁹ B. Jiang, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 9744-5.
- ¹⁰⁰ W. Best, B. Fell, G. Schmitt, *Chem. Ber.*, 1976, **109**(8), 2914-20.
- ¹⁰¹ G. P. Mueller, F. L. MacArtor, *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 4621-2.
- ¹⁰² P. Hong, T. Mise, H. Yamazaki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1990, **63**, 247-8.
- ¹⁰³ R. Aumann, H.-J. Weidenhaupt, *Chem. Ber.*, 1987, **120**, 23-27.
- ¹⁰⁴ R. Aumann, H.-D. Melchess, H.-J. Weidenhaupt, *Chem. Ber.*, 1990, **123**(2), 351-6.
- ¹⁰⁵ J. W. Herndon, S. U. Tumer, W. F. K. Schnatter, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**(10), 3334-5.
- ¹⁰⁶ J. A. Connor, E. M. Jones, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1973, **19**, 2119-24.
- ¹⁰⁷ S. U. Tumer, J. W. Herndon, L. A. McMullen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**(22), 8394-8404.
- ¹⁰⁸ J. W. Herndon, S. U. Tumer, *Tetr. Lett.*, 1989, **30**(3), 295-6.
- ¹⁰⁹ J. W. Herndon, P. P. Patel, *Tetr. Lett.*, 1997, **38**(1), 59-62.
- ¹¹⁰ M. Duetsch, S. Vidoni, F. Stein, F. Funke, M. Holtemeyer, A. de Meijere, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, 1679-80.
- ¹¹¹ S. Takahashi, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP **2001** 213,872.
- ¹¹² K. Doyama, T. Joh, K. Onitsuka, T. Shiohara, S. Takahashi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1987, **9**, 649-50.

- ¹¹³ M. Tobisu, N. Chatani, T. Asumi, K. Amako, Y. Ie, Y. Fukumoto, S. Murai, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**(51), 12663-74.
- ¹¹⁴ T. Mise, P. Hong, H. Yamazaki, *J. Org. Chem.*, 1983, **48**(1), 238-41.
- ¹¹⁵ P. Hong, T. Mise, H. Yamazaki, *Chem. Lett.*, 1981, **7**, 989-92.
- ¹¹⁶ T. Mise, P. Hong, H. Yamazaki, *Chem. Lett.*, 1981, **7**, 993-6.
- ¹¹⁷ M. Takaya, K. Kunio, Y. Hiroshi, *JP Patent*, **57-144275** (C. A. 1982, **98**, 71910f).
- ¹¹⁸ J. Tsuji, T. Nogi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, **88**(6), 1289-92.
- ¹¹⁹ W. Tao, L. J. Silverberg, A. L. Rheingold, R. F. Heck, *Organometallics*, 1989, **8**, 2550.
- ¹²⁰ R. L. Larock, X. Han, M. J. Doty, *Tetr. Lett.*, 1998, **39**(32), 5713-6.
- ¹²¹ R. L. Larock, M. J. Doty, X. Han, *J. Org. Chem.*, 1999, **64**(24), 8770-9.
- ¹²² H. Rudler, A. Parlier, M. Ousmer, J. Vaissermann, *Eur. J. Org. Chem.*, 1999, **12**, 3315-21.
- ¹²³ Y. C. Xu, W. D. Wulff, *J. Org. Chem.*, 1987, **52**, 3263-75.
- ¹²⁴ J. P. A. Harrity, W. J. Kerr, *Tetr. Lett.*, 1993, **34**(18), 2995-8.
- ¹²⁵ J. P. A. Harrity, W. J. Kerr, D. Middlemiss, *Tetr.*, 1993, **49**(25), 5565-76.
- ¹²⁶ R. Neidlein, P. J. Rosyk, W. Kramer, H. Suschitzky, *Synthesis*, 1991, **2**, 123-5.
- ¹²⁷ W. E. Bauta, W. D. Wulff, S. F. Pavkovic, E. J. Zaluzec, *J. Org. Chem.*, 1989, **54**(7), 3249-52.
- ¹²⁸ R. D. Miller, C. S. Yannoni, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**(24), 7397-8.
- ¹²⁹ L. S. Liebeskind, S. L. Baysdon, M. S. South, S. Iyer, J. P. Leeds, *Tetr.*, 1985, **41**(24), 5839-53.
- ¹³⁰ Д. Н. Курсанов, М. Е. Вольпин, Ю. Д. Корешков, *ЖОХ*, 1960, **30**(9), 2877-84.
- ¹³¹ A. Miller, M. Moore, *Tetr. Lett.*, 1980, **21**, 577-80.
- ¹³² B. D. Gray, C. M. McMillan, J. A. Miller, M. Moore, *Tetr. Lett.*, 1987, **28**(2), 235-8.
- ¹³³ H. Ishibashi, S. Akai, H.-D. Choi, H. Nakagawa, Y. Tamura, *Tetr. Lett.*, 1983, **24**(36), 3877-8.
- ¹³⁴ S. Ito, Y. Tanaka, T. Fukuyama, N. Osawa, N. Sayo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1983, **56**(2), 545-8.
- ¹³⁵ W. H. Pirson, D. P. Szura, M. J. Postich, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**(4), 1329-45.
- ¹³⁶ C. Giordano, *Gazz. Chim. Ital.*, 1974, **104**, 849-54.
- ¹³⁷ А. А. Мичурин, И. В. Бодриков, В. К. Бельский, О. М. Титова, А. В. Живодёров, *ЖОрХ*, 1988, **24**(9), 1978-87.
- ¹³⁸ A. Hassner, J. L. Dillon, Jr., *J. Org. Chem.*, 1983, **48**, 3382-6.
- ¹³⁹ L. R. Krepski, A. Hassner, *J. Org. Chem.*, 1978, **43**(14), 2879-81.
- ¹⁴⁰ D. C. England, C. G. Krespan, *J. Org. Chem.*, 1970, **35**(10), 3308-12.
- ¹⁴¹ P. L. Fishbein, H. W. Moore, *J. Org. Chem.*, 1985, **50**, 3226-8.
- ¹⁴² M. D. Gheorghiu, C. Draghici, L. Stănescu, M. Avram, *Tetr. Lett.*, 1975, **1**, 9-12.
- ¹⁴³ M. Fernandez, D. J. Pollart, H. W. Moore, *Tetr. Lett.*, 1988, **29**(23), 2765-8.
- ¹⁴⁴ C. Hoornaert, A. M. Hesbain-Frisque, L. Ghosez, *Angew. Chem.*, 1975, **87**(15), 552-3.
- ¹⁴⁵ K. Kinugasa, T. Agawa, *Organometal. Chem. Syn.*, 1972, **1**(4), 427-38 (C. A. 1972, **77**, 88639p).
- ¹⁴⁶ J. D. Coyle, P. A. Rapley, *Tetr. Lett.*, 1985, **26**(18), 2249-52.
- ¹⁴⁷ J. D. Coyle, P. A. Rapley, J. Kamphuis, H. J. T. Bosi, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans. I*, 1986, **12**, 2173-6.
- ¹⁴⁸ H. Gottard, S. Nieberl, J. Dönecke, *Liebigs Ann. der Chemie*, 1980, **6**, 873-85.
- ¹⁴⁹ D. Bryce-Smith, A. Gilbert, M. G. Johnson, *Tetr. Lett.*, 1968, **24**, 2863-6.
- ¹⁵⁰ D. Bryce-Smith, G. A. Fray, A. Gilbert, *Tetr. Lett.*, 1964, **31**, 2137-9.
- ¹⁵¹ H. E. Zimmerman, L. Craft, *Tetr. Lett.*, 1964, **31**, 2131-6.

- ¹⁵² S. P. Pappas, B. C. Pappas, *Tetr. Lett.*, 1967, **17**, 1597-600.
- ¹⁵³ S. P. Pappas, N. A. Portnoy, *J. Org. Chem.*, 1968, **33**(6), 2200-3.
- ¹⁵⁴ S. Farid, W. Kothe, G. Pfundt, *Tetr. Lett.*, 1968, **39**, 4147-50.
- ¹⁵⁵ M. Oda, H. Oikawa, Y. Kanao, A. Yamamuro, *Tetr. Lett.*, 1978, **49**, 4905-8.
- ¹⁵⁶ I. Saito, K. Shimozone, S. Miyazaki, T. Matsuura, *Tetr. Lett.*, 1980, **21**, 2317-20.
- ¹⁵⁷ M. Oda, H. Oikawa, N. Fukazawa, *Tetr. Lett.*, 1977, **50**, 4409-12.
- ¹⁵⁸ G. Kaupp, C. Küchel, I. Zimmermann, *Angew. Chem.*, 1974, **86**(20), 740-1.
- ¹⁵⁹ T.-A. Mutsudo, H. Naruse, T. Kondo, Y. Ozaki, Y. Watanabe, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1994, **33**(5), 580-1.
- ¹⁶⁰ G. Kaupp, M. Stark, *Angew. Chem.*, 1978, **90**(10), 803-4.
- ¹⁶¹ K. Moch, H. Antropiusová, L. Petrusová, V. Hanuš, F. Tureček, *Tetr.*, 1984, **40**(17), 3295-3302.
- ¹⁶² G. Kaupp, M. Stark, *Angew. Chem.*, 1977, **89**(8), 555-6.
- ¹⁶³ W. H. Sasse, P. J. Collin, D. B. Roberts, *Tetr. Lett.*, 1969, **10**(54), 4791-4.
- ¹⁶⁴ J. H. Dopfer, D. C. Neckers, *J. Org. Chem.*, 1971, **36**(24), 3755-62.
- ¹⁶⁵ T. Teitei, D. Wells, W. H. F. Sasse, *Aust. J. Chem.*, 1975, **28**, 571-9.
- ¹⁶⁶ O. L. Chapman, W. R. Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, **90**(9), 2340.
- ¹⁶⁷ G. W. Griffin, G. P. Kirschenheuter, C. Vaz, P. P. Umrigar, D. C. Lankin, S. Christensen, *Tetr. Lett.*, 1985, **41**(11), 2069-80.
- ¹⁶⁸ M. Kitora, M. Ishikawa, F.-Y. Tsai, T. Takahashi, *Tetr.*, 1999, **55**(16), 4969-78.
- ¹⁶⁹ J. J. Eisch, A. A. Aradi, M. A. Lucarelli, Y. Qian, *Tetr.*, 1998, **54**(7), 1169-84.
- ¹⁷⁰ M. Iyoda, A. Mizusuna, M. Oda, *Chem. Lett.*, 1988, **1**, 149-52.
- ¹⁷¹ R. B. King, M. S. Sagan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1974, **20**, 851-2.
- ¹⁷² Y. Suzuki, T. Takizawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1972, **14**, 837-8.
- ¹⁷³ H. Hoberg, B. W. Oster, *Synthesis*, 1982, **4**, 324-5.
- ¹⁷⁴ M. Periasamy, C. Rameshkumar, U. Radhakrishnan, J.-J. Brunet, *J. Org. Chem.*, **63**(15), 4930-5.
- ¹⁷⁵ C. Rameshkumar, M. Periasamy, *Tetr. Lett.*, 2000, **41**, 2719-22.
- ¹⁷⁶ C. A. Mirkin, K.-L. Lu, T. E. Snead, G. L. Geoffroy, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**(7), 2809-10.
- ¹⁷⁷ Von A. F. M. Igbal, *Angew. Chem.*, 1972, **84**(13), 641-2.
- ¹⁷⁸ P. Boudjouk, R. Sooriyakumaran, B.-H. Han, *J. Org. Chem.*, 1986, **51**, 2818-9.
- ¹⁷⁹ J. Su, S. D. Goodwin, X.-W. Li, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 12994-5.
- ¹⁸⁰ Y. Wakatsuki, T. Kuramitsu, H. Yamazaki, *Tetr. Lett.*, 1974, **51/52**, 4549-52.
- ¹⁸¹ Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1973, **8**, 280.
- ¹⁸² H. Yamazaki, K. Aoki, Y. Yamamoto, Y. Wakatsuki, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **97**(12), 3546-8.
- ¹⁸³ Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, H. Iwasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, **95**(17), 5781-3.
- ¹⁸⁴ H. D. Hartzler, *US Patent*, **3.781.197**
- ¹⁸⁵ W. Ried, W. Ochs, *Synthesis*, 1972, 311-2.
- ¹⁸⁶ T. J. Barton, R. G. Zika, *J. Org. Chem.*, 1970, **35**(6), 1729-33.
- ¹⁸⁷ S. P. Spyroudis, *J. Org. Chem.*, 1986, **51**(18), 3453-6.
- ¹⁸⁸ T. Toitei, D. Wells, *Tetr. Lett.*, 1975, **16**(27), 2299-302.
- ¹⁸⁹ J. W. Bae, S. H. Lee, Y. J. Cho, Y. J. Yung, H.-J. Hwang, C. M. Yoon, *Tetr. Lett.*, 2000, **41**(31), 5899-5902.
- ¹⁹⁰ B. A. Барачевский, *Химия высоких энергий*, 2003, **37**, 10.

- ¹⁹¹ М. М. Краюшкин, 2001, *ХТС*, № 1, 19.
- ¹⁹² М. Irie, in *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*. J. C. Crano, R. J. Guglielmetti (Eds.), Plenum Press, 1999, 1, p. 207.
- ¹⁹³ L. I. Belen'kii, V. Z. Shirinian, A. V. Kolotaev, M. M. Krayushkin, in Abstr. XXI Intern. Conf. Photochemistry, Nara, Japan, July 26–31, 2003, p. 434.
- ¹⁹⁴ L. I. Belen'kii, V. Z. Shirinian, G. P. Gromova, A. V. Kolotaev, M. M. Krayushkin, in Abstr. of 19th Intern. Congress Heterocyclic Chem., Colorado State Univ. Fort Collins, Colorado, USA, August 10–15, 2003, 11-PO-18, p. 118.
- ¹⁹⁵ Л. И. Беленький, В. З. Ширинян, Г. П. Громова, А. В. Колотаев, Ю. А. Стреленко, С. Н. Тандура, А. Н. Шумский, М. М. Краюшкин, *ХТС*, 2003, № 12, 1785.
- ¹⁹⁶ R. D. Schuetz, G. P. Nilles, *J. Org. Chem.*, 1971, **36**(17), 2486-9.
- ¹⁹⁷ W. S. Ide, J. S. Buck, *Org. React.*, 1948, **4**, p. 286, p. 294, p. 297.
- ¹⁹⁸ K. Uchida, G. Masuda, Y. Aoi, K. Nakayama, M. Irie, *Chem. Lett.*, 1999, 1071.
- ¹⁹⁹ С. Н. Иванов, Б. В. Личицкий, А. А. Дудинов, А. Ю. Мартынкин, М. М. Краюшкин, *ХТС*, 2001, № 1, 89.
- ²⁰⁰ J. S. Walia, L. Gallot, J. Sigh, M. S. Chattha, M. Sayanarayana, *J. Org. Chem.*, 1972, **37**, 135.
- ²⁰¹ В. Айд, И. С. Бак, *Органические реакции*, сб. 4, Изд-во иностр. лит., М., 1951, 229.
- ²⁰² T. Punniyamurthy, S. J. S. Kalra, J. Iqbal, *Tetr. Lett.*, 1994, **35**(18), 2959-60.
- ²⁰³ F. Banadies, C. Bonini, *Synth. Commun.*, 1988, **18**(13), 1573-80.
- ²⁰⁴ A. R. Katritzky, D. Zhang, K. Kirichenko, *J. Org. Chem.*, 2005, **70**, 3271-4.
- ²⁰⁵ J. M. Khurana, B. M. Kandpal, *Tetr. Lett.*, 2003, **44**(26), 4909-12.
- ²⁰⁶ T. Jwahawa, S. Sakaguchi, Y. Xishiyama, Y. Jshii, *Tetr. Lett.*, 1995, **36**(9), 1523-6.
- ²⁰⁷ J. M. Khurana, G. Bausel, G. Kukreja, R. R. Pandey, *Monatsh. Chem.*, 2003, **134**(10), 1365-71.
- ²⁰⁸ S. M. Liu, J.-T. Li, Y.-J. Bian, J.-H. Yang, T.-S. Li, *Chinese J. Org. Chem.*, 2002, **22**(9), 675-7.
- ²⁰⁹ J. L. Namy, J. Souppe, H. B. Kagan, *Tetr. Lett.*, 1983, **24**(8), 765-6.
- ²¹⁰ W. Antler, A. W. Lambengayer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 5250.
- ²¹¹ M. Periasamy, G. Srinivas, G. V. Karunakar, P. Bharathi, *Tetr. Lett.*, 1999, **40**(42), 7577-80.
- ²¹² R. Karaman, J. L. Fry, *Tetr. Lett.*, 1989, **30**(46), 6267-70.
- ²¹³ J. A. Olah, A. H. Wu, *Synthesis*, 1991, **12**, 1177-9.
- ²¹⁴ H. Hebri, E. Dunach, M. Heintz, M. Troupel, P. Perichon, *SynLett*, 1991, **12**, 901-2.
- ²¹⁵ L. Mészáros, *Tetr. Lett.*, 1967, **8**, 4951-2.
- ²¹⁶ Л. Ф. Рыбакова, О. П. Сюткина, Т. А. Старостина, *ЖОХ*, 1995, **65**(10), 1600-2.
- ²¹⁷ P. Girard, R. Couffignal, H. B. Kagan, *Tetr. Lett.*, 1981, **22**, 3959-60.
- ²¹⁸ Collin J., Namy J.-L., Kagan H. B., *J. Org. Chem.*, 1991, **56**, 3118-22.
- ²¹⁹ Л. Ф. Рыбакова, О. П. Сюткина, Т. А. Старостина, *ЖОХ*, 1995, **65**(10), 1600-2.
- ²²⁰ N. Kise, N. Ueda, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 2001, **74**(4), 755-6.
- ²²¹ B. Barmah, A. Barmah, D. Prajapat, J. S. Sandhu, *Tetr. Lett.*, 1997, **38**(43), 7603-4.
- ²²² H. S. Back, S. J. Lee, B. W. Yoo, J. J. Ko, S. H. Kim, J. H. Kim, *Tetr. Lett.*, 2000, **41**(42), 8097-9.
- ²²³ N. L. Bauld, *Tetr. Lett.*, 1963, **27**, 1841-5.
- ²²⁴ H. Sakurai, K. Tanabe, K. Narasaka, *Chem. Lett.*, 2000, **1**, 168-9.
- ²²⁵ N. S. Nudelman, P. Outumuro, *J. Org. Chem.*, 1982, **47**, 4347-8.

- ²²⁶ G. Sanna, *Gazz. Chim. Ital.*, 1922, **52** II, 165-169 (C. A. 1923, **17**, 1639).
- ²²⁷ B. Oddo, G. Sanna, *Gazz. Chim. Ital.*, 1921, **51** II, 337-42.
- ²²⁸ F. Babudri, V. Fiandanese, G. Marchese, A. Punzi, *Tetr. Lett.*, 1995, **36**(40), 7305-8.
- ²²⁹ U. T. Mueller-Westerhoff, M. Zhou, *Tetr. Lett.*, 1993, **34**(4), 571-4.
- ²³⁰ U. T. Mueller-Westerhoff, M. Zhou, *J. Org. Chem.*, 1994, **59**(17), 4988-92.
- ²³¹ M. P. Sibi, R. Sharma, K. L. Paulson, *Tetr. Lett.*, 1992, **33**(15), 1941-4.
- ²³² R. H. Mitchell, V. S. Jyer, *Tetr. Lett.*, 1993, **34**(23), 3683-6.
- ²³³ R. H. Mitchell, V. S. Jyer, N. Khalita, R. Mahalevan, S. Venogopalan, S. A. Weerawarua, P. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 1514-32.
- ²³⁴ Z. Shi, L.-G. Lu, B.-Q. Yang, Y. Guo, *Chinese J. Chem.*, 2001, **19**(8), 811-3.
- ²³⁵ B. Luo, S. Ge, X. Ye, *Beijing Daxue Xuebao, Ziran Kexueban* 1992, **28**(6), 664-70 (C. A. 1994, **121**, 57063).
- ²³⁶ D. W. Miller, J. P. Freeman, F. E. Evans, P. P. Fu, D. T. C. Yang, *J. Chem. Res., Synopsis* 1984, **12**, 418-19.
- ²³⁷ Л. И. Беленький, А. П. Якубов, Я. Л. Гольдфарб, *ЖОрХ*, 1975, **11**, 424.
- ²³⁸ W. Brown, *Ger. Patent* **913,891** (1954); C. A. 1956, **52**, 14691f.
- ²³⁹ Я. Л. Гольдфарб, В. П. Литвинов, В. И. Шведов, *ЖОХ*, 1960, **30**, 534.
- ²⁴⁰ Я. Л. Гольдфарб, А. П. Якубов, Л. И. Беленький, *ЖОрХ*, 1970, **6**, 2518.
- ²⁴¹ В. З. Ширинян, Н. В. Костерина, А. В. Колотаев, Л. И. Беленький, М. М. Краюшкин, *ХГС*, 2000, № **2**, 261, № **3**, 431.
- ²⁴² T. Hamanaka, S. Satomura, M. Yutaka, *Japan Patent* **61-174267** (C. A. 1986, **105**, 228523).
- ²⁴³ C. Tüzün, M. Ogliaruso, E. I. Becker, *Organic Synthesis*, Coll. Vol. **V**, p. 111.
- ²⁴⁴ D. F. Taber, M. R. Sethuraman, *J. Org. Chem.*, 2000, **65**, 254-55.
- ²⁴⁵ Rinkes, *Rec. trav. chim.*, 1933, **52**, 1052.
- ²⁴⁶ М. М. Краюшкин, В. З. Ширинян, Л. И. Беленький, А. Ю. Шадронов, Л. Г. Воронцова, З. А. Старикова, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2002, 1392.
- ²⁴⁷ М. М. Краюшкин, В. З. Ширинян, Л. И. Беленький, А. Ю. Шадронов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2002, 1396.
- ²⁴⁸ F. D. Settimo, A. Lucacchini, A. M. Marini, C. Martini, G. Primofiore, *Eur. J. Med. Chem. Chim. Ther.*, 1996, **31**(12), 951-6.
- ²⁴⁹ Sh. Kato, T. Suyama, *Jpn. Kokai Yokkyo Koho JP* **60,136579** (C. A. 1986, **104**, P109460).
- ²⁵⁰ Sh. Kato, T. Suyama, *Jpn. Kokai Yokkyo Koho JP* **60,136578** (C. A. 1986, **104**, P68748).
- ²⁵¹ Sh. Kato, T. Suyama, *Jpn. Kokai Yokkyo Koho JP* **61,291566** (C. A. 1987, **106**, P156267).
- ²⁵² А. Б. Каменский, Ю. И. Смушкевич, А. И. Лившиц, Н. Н. Суворов, *ХГС*, 1980, № **7**, 956-8.
- ²⁵³ K. Shaw, A. McMillan, A. Judmundson, M. Armstrong, *J. Org. Chem.*, 1958, **23**, 1171.
- ²⁵⁴ M. E. Speeter, W. C. Anthony, *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 6208-10.
- ²⁵⁵ M. Giua, *Gazz. Chim. Ital.*, 1954, **54**, 593-7 (C. A. 1925, **19**, 280).
- ²⁵⁶ H. Heaney, S. V. Ley, *Org. Synth.* Vol. **54**, 58.
- ²⁵⁷ K. T. Potts, J. E. Saxton, *Org. Synth.*, Coll. Vol. **V**, 769.
- ²⁵⁸ Е. Н. Караулова, «Синтез сульфидов, тиофенов и тиолов, типа соединений, встречающихся в нефтях». М.: «Наука», 1988, стр. 180.
- ²⁵⁹ М. М. Краюшкин, В. Н. Яровенко, И. П. Седишев, И. В. Заварзин, Л. Г. Воронцова, З. А. Старикова, *ЖОрХ*, 2005, **41**(6), 875.

- ²⁶⁰ D. Behr, S. Brandänge, B. Lindström, *Acta Chem. Scand.*, 1973, **27**, 2411-4.
- ²⁶¹ F. Millich, E. I. Becker, *J. Org. Chem.*, 1958, **23**(8), 1096-1102.
- ²⁶² C. Alberti, *Gazz. Chim. Ital.*, 1947, **77**(9), 398-415.
- ²⁶³ C. Alberti, *Gazz. Chim. Ital.*, 1959, **89**(4), 1033-49.
- ²⁶⁴ G. Gusmano, G. Macaluso, N. Vivona, M. Ruccia, *Heterocycles*, 1986, **24**(11), 3181-6.
- ²⁶⁵ M. Ruccia, N. Vivona, G. Gusmano, M. L. Marino, F. Piozzi, *Tetr.*, 1973, **29**, 3159-64.
- ²⁶⁶ М. М. Краюшкин, А. М. Бескопильный, С. Г. Злотин, О. А. Лукьянов, В. М. Жулин, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1980, 2668.
- ²⁶⁷ И. В. Заварзин, В. М. Жулин, В. Н. Яровенко, М. М. Краюшкин, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1988, 1168.
- ²⁶⁸ J. E. McMurry, *Acc. Chem. Res.*, **16**, 405 (1983).
- ²⁶⁹ D. Lenoir, *Synthesis*, 1989, 883.
- ²⁷⁰ L. N. Lucas, J. van Esch, R. M. Kellogg, B. L. Feringa, *Chem. Commun.*, 1998, 2313.
- ²⁷¹ L. N. Lucas, J. van Esch, R. M. Kellogg, B. L. Feringa, *Tetrahedron Lett.*, 1999, **40**, 1775.
- ²⁷² B. A. Xu, Z. N. Huang, S. Jin, Y. F. Ming, M. G. Fan, S. D. Yao, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **1997**, *110*, 35.
- ²⁷³ Z. N. Huang, B. A. Xu, S. Jin, M. G. Fan, *Synthesis*, 1998, 1092.
- ²⁷⁴ E. Larsson, *Ber.*, 1934, **67**, 2109.
- ²⁷⁵ P. R. Rasanen, G. L. Jenkins, *J. Am. Pharm. Assoc.*, 1949, **38**, 599.
- ²⁷⁶ J.-X. Wang, W. Cui, Y. Hu, K. Zhao, *Synth. Commun.*, 1995, **25**, 889.
- ²⁷⁷ D. Landini, F. Rolla, *Synthesis*, 1974, 565.
- ²⁷⁸ S. Julia, G. Tagle, J. C. Vega, *Synth. Commun.*, 1982, **12**, 897.
- ²⁷⁹ L. N. Lucas, J. van Esch, R. M. Kellogg, B. L. Feringa, *Chem. Commun.*, 1998, 2313.
- ²⁸⁰ L. N. Lucas, J. van Esch, R. M. Kellogg, B. L. Feringa, *Tetr. Lett.*, 1999, **40**, 1775.
- ²⁸¹ T. Suzuki, H. Shiohara, M. Monobe, T. Sakimura, Sh. Tanaka, Y. Yamashita, Ts. Miyashi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1992, **31**, 455.
- ²⁸² G. N. Jean, F. F. Nord, *J. Org. Chem.*, 1955, **20**(10), 1365.
- ²⁸³ Я. Л. Гольдфарб, И. Б. Карманова, Ю. Б. Волькенштейн, Л. И. Беленький, *ХТС*, 1978, № **11**, 1474-6.
- ²⁸⁴ И. Б. Карманова, Ю. Б. Волькенштейн, Л. И. Беленький, *ХТС*, 1973, № **4**, 490-2.
- ²⁸⁵ L. I. Belen'kii, A. P. Yakubov, *Tetrahedron*, 1984, **40**, 2471.
- ²⁸⁶ E. Larsson, *Ber.*, 1934, **67**, 2109.
- ²⁸⁷ A. Soladie-Cavallo, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1968, 437.
- ²⁸⁸ J. Sicé, *J. Org. Chem.*, 1954, **19**, 70.
- ²⁸⁹ A. P. Glaze, S. A. Harris, H. G. Heller, W. Johncock, S. Oliver, P. J. Strydom, J. Whittall, *J. Chem Soc., Perkin Trans. I*, 1985, 957.
- ²⁹⁰ Ng. Ph. Buu-Hoi, Nguyen-Hoan, *Rec. trav. chim.*, 1948, **67**, 309.